

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080295

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C09B 23/00

B41M 5/00

B41M 5/38

C09B 55/00

(21)Application number : 11-143284

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 24.05.1999

(72)Inventor : OYA HIDENOBU
KANEKO MANABU
KIDA SHUJI

(30)Priority

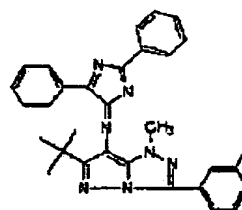
Priority number : 10193794 Priority date : 24.06.1998 Priority country : JP

(54) NEW COLORING MATTER, IMAGE-RECORDING MATERIAL, HEAT- SENSITIVE TRANSFER MATERIAL AND INKJET RECORDING LIQUID

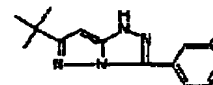
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new coloring matter represented by a specific formula and useful for an image-recording material, a heat-sensitive transfer material, an inkjet recording liquid or the like.

SOLUTION: This coloring matter is a compound of the formula A-N=B [B is a coupler component, and binds with N at the active point of the coupler component; A is a monocycle including N in the ring, or a heterocycle including condensed plural rings in which one of Ns becomes the terminal of conjugation and completes a conjugated ring with -N=B, with the proviso that a phenol (having a substituent group in the coupler component of the B) is omitted], e.g. a compound of formula I. The compound of formula I is synthesized by starting from a compound of formula II.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80295

(P2000-80295A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	H
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E
	5/38	C 0 9 B 55/00	A
C 0 9 B 55/00		B 4 1 M 5/26	1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願平11-143284	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成11年5月24日 (1999.5.24)	(72) 発明者	大屋 秀信 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-193794	(72) 発明者	金子 学 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
(32) 優先日	平成10年6月24日 (1998.6.24)	(72) 発明者	木田 修二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100073210 弁理士 坂口 信昭

(54) 【発明の名称】 新規色素及び画像記録材料及び感熱転写材料及びインクジェット記録液

(57) 【要約】

【課題】 堅牢性に優れた色素及び、該色素を用いた画像記録材料、なかでも感熱転写材料、インクジェット記録液に関する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表されることを特徴とする色素である。

一般式 (1) $A-N=B$

式中、Bはカプラー成分を表し、窒素原子とカプラー成分の活性点で結合している。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-N=B$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表されることを特徴とする色素。



式中、Bはカプラー成分を表し、窒素原子とカプラー成分の活性点で結合している。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-N=B$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【請求項2】前記Aが少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-N=B$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、 $-N=B$ の窒素原子が共役の末端となる窒素原子を含む環に置換しているヘテロ環を表す(ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。)ことを特徴とする請求項1に記載の色素。

【請求項3】前記Aのヘテロ環が単環化合物であることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項4】前記Aのヘテロ環が2つ以上の環が縮環した縮合多環式化合物であることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項5】前記Aのヘテロ環がピロールであることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項6】前記Aのヘテロ環がイミダゾールであることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項7】前記Aのヘテロ環がインドールであることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項8】前記Aのヘテロ環がピロコリンであることを特徴とする請求項2に記載の色素。

【請求項9】下記一般式(2)で表されることを特徴とする色素。



式中、Bはカプラー成分を表し、Dとカプラー成分の活性点で結合している。Dは窒素原子又は $-C(R_1)=$ を表し、 R_1 は水素原子、又は置換基を表す。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくはは

2

2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-D=B$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【請求項10】上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とする画像記録材料。

【請求項11】上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とする感熱転写材料。

【請求項12】上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液。

【請求項13】下記一般式(I)で表されることを特徴とする色素。



式中、Yはカプラー成分を表し、Gとカプラー成分の活性点で結合している。Gは窒素原子又は $-C(R_a)=$ を表し、 R_a は水素原子、又は置換基を表す。Xは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環であり、少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-G=Y$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、Gが共役の末端となる窒素原子を含む環とは異なる環に置換しているヘテロ環を表す。ただし、Yのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【請求項14】前記Xのヘテロ環がインドールであることを特徴とする請求項13に記載の色素。

【請求項15】請求項13又は14のいずれかに記載の色素を含有することを特徴とする画像記録材料。

【請求項16】支持体上に少なくとも請求項13又は14のいずれかに記載の色素を含有する層を有することを特徴とする感熱転写材料。

【請求項17】少なくとも請求項13又は14のいずれかに記載の色素を含有する層を有することを特徴とするインクジェット記録液。

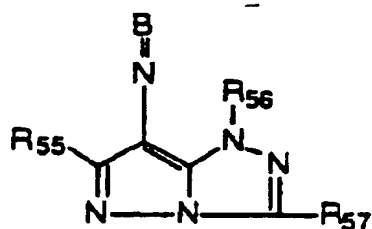
【請求項18】下記一般式(30)または、(31)で表されることを特徴とする色素。

【化1】

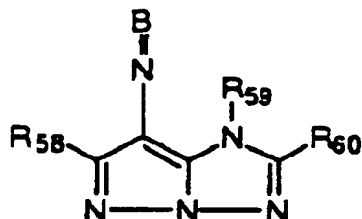
(3)

3

4



一般式 (30)



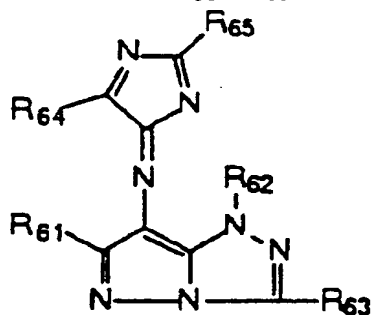
一般式 (31)

一般式 (30) 及び (31) において R₅₅、R₅₇、R₅₈、R₆₀は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、R₅₆、R₅₉ *

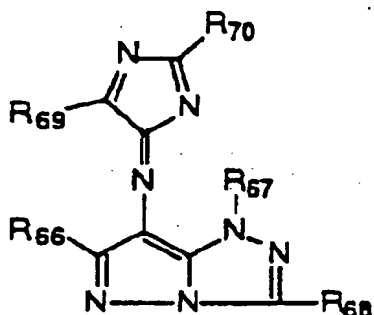
*は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Bはカプラー成分（置換基を有してもよいフェノールの場合を除く。）を表す。

【請求項19】下記一般式 (32) または、(33) で表されることを特徴とする色素。

【化2】



一般式 (32)



一般式 (33)

一般式 (32) 及び (33) において R₆₄、R₆₉は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基を表す。R₆₅、R₇₀は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基を表す。R₆₁、R₆₃、R₆₆、R₆₈は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、R₆₂、R₆₇は

置換基を有してもよいアルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱転写記録、インクジェット記録、カラー電子写真等の画像記録材料に関し、そのうちでも特に、堅牢性に優れた色素及び、該色素を用いた画像記録材料、なかでも感熱転写材料、インクジェット記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、簡易な装置で高画質なフルカラー画像を得る方法として感熱転写材料を用いる方法が知られている。この方式においてカラー画像を形成するための色素は非常に重要であり、カラー画像の色再現性、各

40

50

5

種堅牢性、最大濃度、熱感度等の諸性能に大きな影響を与える。これまで、スチリル系、ピリドンアゾ系、ピラゾールアゾ系、アントラキノン系、ナフトキノン系、インドアニリン系等の様々な色素が検討されているが、堅牢性、特に耐光性において満足のいく性能を有する色素はいまだ見いだされていない。

【0003】アゾメチン色素、インドアニリン色素のアニリン構造の部分を変えたものが近年検討され、耐光性を改良している。例えばピリジン系の色素としては特開平4-89287号、同5-239367号、同6-73009号、同6-80638号、同7-232442号等が知られている。また、5員不飽和ヘテロ環構造を有する色素として、チアゾール系の色素としては特開平3-93862号、同4-234860号、同4-338592号、同5-309954号、同8-283591号等が知られており、チオフェン系の色素としては特開平6-143838号、同6-143839号が知られている。また、特開平6-219057号にはフラン系の色素、オキサゾール系の色素、ピロール系の色素、イミダゾール系の色素等が開示されている。これらの色素はすべて5員不飽和ヘテロ環上にアミノ基が置換されているものである。このヘテロ環上に置換したアミノ基は色素の共役鎖の末端に位置しており、色素の助色団として作用するものと考えられる。しかしながら、これらの色素も耐光性において十分な性能を有するものは見いだされていない。また、特開平6-192585号に記載の色素では、堅牢性、特に耐光性においては満足させるものではなかった。

【0004】このように、これまで検討されてきた色素ではいまだ満足のいく耐光性を有する色素が見いだされなく、耐光性の更なる改良が切望されている。

【0005】また、インクジェット記録においては、従来用いられてきたアゾ系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等は堅牢性、特に耐光性において満足のいく性能を有していない。アゾメチン色素のうち、特にアニリン構造の部分を変えたものが近年検討され、耐光性を改良したものが知られているが、いまだ満足のいく耐光性を有する色素が見いだされなく、耐光性の更なる改良が切望されている。

【0006】また、カラー電子写真においても感熱転写材料及びインクジェット記録液同様に堅牢性、特に耐光性において満足のいく性能を有する色素は未だ見いだされていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、堅牢性、特に耐光性の優れた新規な色素、並びに該色素を用いた画像記録材料、感熱転写材料及びインクジェット記録液を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、

(4)

6

1. 下記一般式(1)で表されることを特徴とする色素、



式中、Bはカプラー成分を表し、窒素原子とカプラー成分の活性点で結合している。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-\text{N}=\text{B}$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【0009】2. 前記Aが少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-\text{N}=\text{B}$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、 $-\text{N}=\text{B}$ の窒素原子が共役の末端となる窒素原子を含む環に置換しているヘテロ環を表す(ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。)ことを特徴とする上記1に記載の色素、

【0010】3. 前記Aのヘテロ環が単環化合物であることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0011】4. 前記Aのヘテロ環が2つ以上の環が縮環した縮合多環式化合物であることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0012】5. 前記Aのヘテロ環がピロールであることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0013】6. 前記Aのヘテロ環がイミダゾールであることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0014】7. 前記Aのヘテロ環がインドールであることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0015】8. 前記Aのヘテロ環がピロコリンであることを特徴とする上記2に記載の色素、

【0016】9. 下記一般式(2)で表されることを特徴とする色素、



式中、Bはカプラー成分を表し、Dとカプラー成分の活性点で結合している。Dは窒素原子又は $-\text{C}(\text{R}_1)=$ を表し、 R_1 は水素原子、又は置換基を表す。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-\text{D}=\text{B}$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、Aのヘテロ環にアミノ基が置換した場合と、Bのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【0017】10. 上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とする画像記録材料、

【0018】11. 上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とする感熱

(5)

7

転写材料、

【0019】12. 上記一般式(1)及び／又は一般式(2)で表される色素を含有することを特徴とするインクジェット記録液、

【0020】13. 下記一般式(I)で表されることを特徴とする色素、

一般式(I) $X-G=Y$

式中、Yはカプラー成分を表し、Gとカプラー成分の活性点で結合している。Gは窒素原子又は $-C(R_a)=$ を表し、 R_a は水素原子、又は置換基を表す。Xは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環であり、少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-G=Y$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、Gが共役の末端となる窒素原子を含む環とは異なる環に置換しているヘテロ環を表す。ただし、Yのカプラー成分が置換基を有していてもよいフェノールの場合を除く。

【0021】14. 前記Xのヘテロ環がインドールであることを特徴とする上記13に記載の色素、

【0022】15. 上記13又は14のいずれかに記載の色素を含有することを特徴とする画像記録材料、

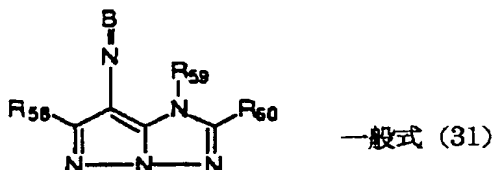
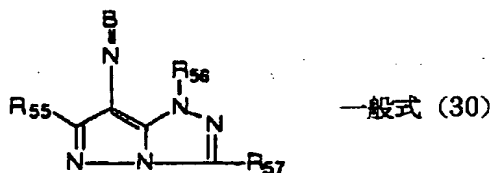
【0023】16. 支持体上に少なくとも上記13又は14のいずれかに記載の色素を含有する層を有することを特徴とする感熱転写材料、

【0024】17. 少なくとも上記13又は14のいずれかに記載の色素を含有する層を有することを特徴とするインクジェット記録液、

【0025】18. 下記一般式(30)または、(31)で表されることを特徴とする色素、

【0026】

【化3】



【0027】一般式(30)及び(31)において
 R_{55} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{60} は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルボモイル基、シアノ基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、 R_{56} 、 R_{59} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。Bはカプラー成分(置換基を有してもよいフェノール

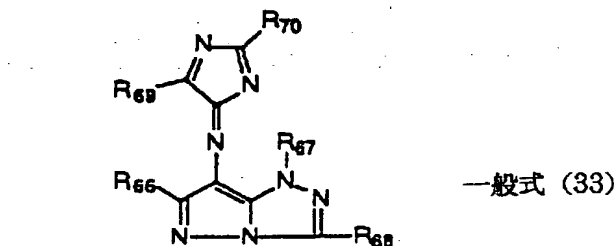
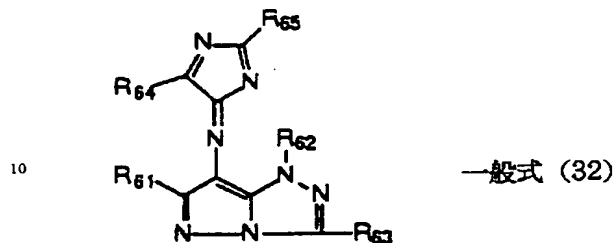
8

ルの場合を除く。)を表す。

【0028】19. 下記一般式(32)または、(33)で表されることを特徴とする色素、

【0029】

【化4】



【0030】一般式(32)及び(33)において
 R_{64} 、 R_{69} は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基を表す。 R_{65} 、 R_{70} は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基を表す。 R_{61} 、 R_{63} 、 R_{66} 、 R_{68} は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルボモイル基、シアノ基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、 R_{62} 、 R_{67} は置換基を有してもよいアルキル基を表す、の各々によって達成される。

【0031】これら本発明の色素は従来の5員不飽和ヘテロ環構造を有する色素と異なり、ヘテロ環上にアミノ基を置換していないのが特徴である。これはヘテロ環内の窒素原子が色素の共役鎖の末端に位置して助色団として作用することで可視域である400nm～700nmの領域に極大吸収波長を有する色素、すなわちイエロー、マゼンタ、及びシアン色素であって、同じヘテロ環構造を有する色素であっても従来技術とは全く違うものである。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。一般式(1)及び一般式(2)のBについて説明する。Bはカプラー成分(置換基を有してもよいフェノールの場合を除く。以下同じ。)を表すが、ここでいうカプラー成分とは、p-フェニレンジアミン系化合物と

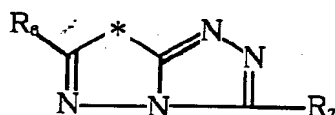
(6)

9
酸化カップリングするカブラー成分のことであり、活性メチレン化合物、活性水素を有する化合物、ナフトール類等が挙げられる。好ましいBとしては下記の一般式 *

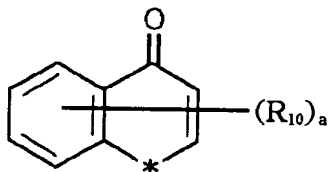
一般式 (3)



一般式 (5)



一般式 (7)



【0034】一般式 (3) において、 R_2 はカルバモイル基もしくはシアノ基を表し、 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環を表す。*印のついた炭素原子が活性点である。

【0035】一般式 (4) において、 R_4 と R_3 は同義であり、 R_5 は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アニリノ基、アミノ基、アルキルオキシ基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、*印のついた炭素原子が活性点である。

【0036】一般式 (5) において R_6 、 R_7 は R_5 と同義である。*印のついた炭素原子が活性点である。

【0037】一般式 (6) において R_8 、 R_9 は R_5 と同義である。*印のついた炭素原子が活性点である。

【0038】一般式 (7) において R_{10} はアシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アミノ基、アルキル基を表し、 a は1ないし3を表し、 a が2、3、4の場合 R_{10} は同じでも異なってもよい。*印のついた炭素原子が活性点である。

【0039】一般式 (8) において R_{11} 、 R_{12} は R_3 と同義である。*印のついた炭素原子が活性点である。

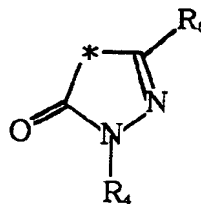
10

* (3) から (8) が挙げられる。

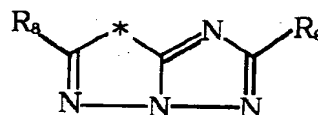
【0033】

【化5】

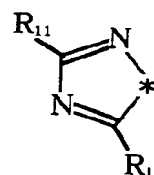
一般式 (4)



一般式 (6)



一般式 (8)



【0040】色素の2次吸収が少ないという点で、Bとしては一般式 (5)、及び一般式 (6) が特に好ましい。

【0041】一般式 (2) のDは $-C(R_1)=$ 又は窒素原子を表し、 R_1 は水素原子、又は置換基を表す。 R_1 としては水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基等が好ましい具体例として挙げられるがより好ましくは水素原子及びシアノ基である。さらにDとしてより好ましいのは窒素原子の場合である。

【0042】一般式 (1) 及び一般式 (2) のAについて説明する。Aは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-N=B$ 、または $-D=B$ と共役鎖を完成するヘテロ環を表す。ただし、ヘテロ環にアミノ基が置換した場合を除く。少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環のヘテロ環としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール等が挙げられ、2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環としてはインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ピロコリン、イミダゾピリジン、ピロピリミジン、イミダゾピリミジン等が挙げられる。また、縮合多環式化合物としては、飽和環化合物でも、不飽和環化合物でもよい。

【0043】さらに、これらヘテロ環はアミノ基を除く

(7)

11

た置換可能な置換基を有してもよい。-N=Bの窒素原子、又は-D=BのDの置換する位置は、ヘテロ環が縮合多環式化合物の時は、環内の窒素原子で共役の末端となる窒素原子を含む環に置換する場合と、それ以外の環に置換する場合があります、より好ましくは共役の末端とな*

12

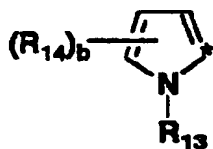
*る窒素原子を含む環に置換したものである。

【0044】一般式(1)又は一般式(2)において、好ましいAとして下記一般式の化合物が挙げられる。

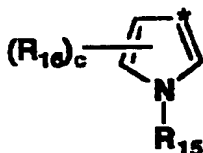
【0045】

【化6】

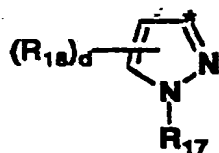
一般式(9)



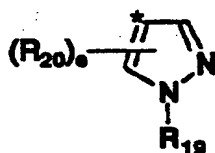
一般式(10)



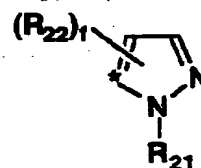
一般式(11)



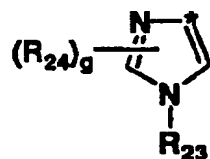
一般式(12)



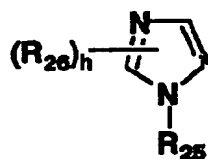
一般式(13)



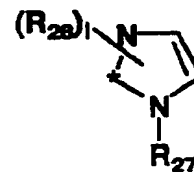
一般式(14)



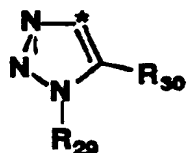
一般式(15)



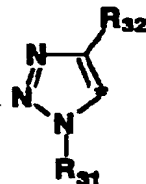
一般式(16)



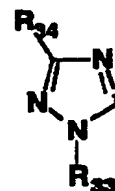
一般式(17)



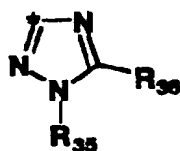
一般式(18)



一般式(19)



一般式(20)



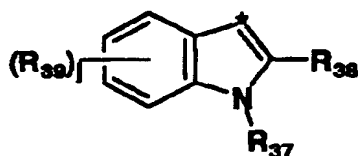
【0046】

【化7】

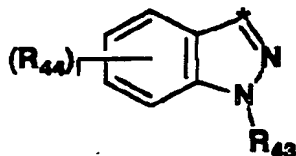
(8)

13

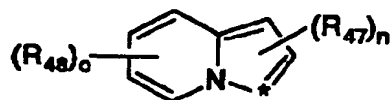
一般式 (21)



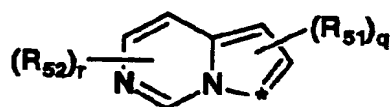
一般式 (23)



一般式 (25)

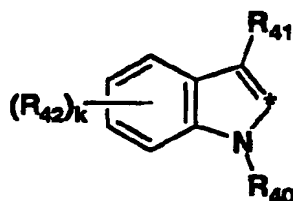


一般式 (27)

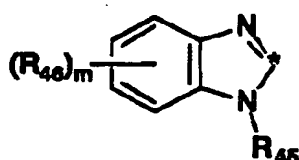


14

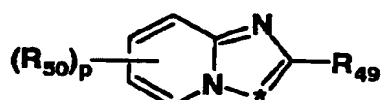
一般式 (22)



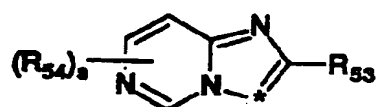
一般式 (24)



一般式 (26)



一般式 (28)



【0047】一般式(9)において、 R_{13} は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、ヒドロキシエチル基、メタンスルフォニルアミノ基等が具体的に挙げられ、置換基を有してもよいアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基等が具体的に挙げられ、この場合の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基等が挙げられる。 R_{14} はアミノ基を除く置換可能な置換基を表す。置換可能な置換基の例としては、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。 b は0~3の整数を表す。 b が2以上である場合、 R_{14} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。 $*$ 印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0048】一般式(10)において、 R_{15} は R_{13} と同義であり、 R_{16} は R_{14} と、 c は b と、それぞれ同義である。 c が2以上である場合、 R_{16} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。 $*$ 印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0049】一般式(11)において、 R_{17} は R_{13} と同義であり、 R_{18} は R_{14} と同義である。 d は0~2の整数を表す。 d が2である場合、 R_{18} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。 $*$ 印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0050】一般式(12)において、 R_{19} は R_{13} と同義であり、 R_{20} は R_{14} と同義である。 e は0~2の整数を表す。 e が2である場合、 R_{20} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。 $*$ 印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0051】一般式(13)において、 R_{21} は R_{13} と同義であり、 R_{22} は R_{14} と同義である。 f は0~2の整数を表す。 f が2である場合、 R_{22} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。 $*$ 印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0052】一般式(14)において、 R_{23} は R_{13} と同義であり、 R_{24} は R_{14} と同義である。 g は0~2の整数を表す。 g が2である場合、 R_{24} は同じ置換基であって

(9)

15

も、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0053】一般式(15)において、 R_{25} は R_{13} と同義であり、 R_{26} は R_{14} と同義である。 h は0~2の整数を表す。 h が2である場合、 R_{26} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0054】一般式(16)において、 R_{27} は R_{13} と同義であり、 R_{28} は R_{14} と同義である。 i は0~2の整数を表す。 i が2である場合、 R_{28} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0055】一般式(17)において、 R_{29} は R_{13} と同義であり、 R_{30} は水素原子、又は R_{14} と同義である。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0056】一般式(18)において、 R_{31} は R_{13} と同義であり、 R_{32} は水素原子、又は R_{14} と同義である。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0057】一般式(19)において、 R_{33} は R_{13} と同義であり、 R_{34} は水素原子、又は R_{14} と同義である。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0058】一般式(20)において、 R_{35} は R_{13} と同義であり、 R_{36} は水素原子、又は R_{14} と同義である。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0059】一般式(21)において、 R_{37} は R_{13} と同義であり、 R_{38} は水素原子、又は R_{14} と同義である。 R_{39} は R_{14} と同義である。 j は0~4の整数を表す。 j が2以上である場合、 R_{39} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、また j が0以外の場合、 R_{38} と R_{39} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0060】一般式(22)において、 R_{40} は R_{13} と同義であり、 R_{41} は水素原子、又は R_{14} と同義である。 R_{42} は R_{14} と同義である。 k は0~4の整数を表す。 k が2以上である場合、 R_{40} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、また k が0以外の場合、 R_{41} と R_{42} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0061】一般式(23)において、 R_{43} は R_{13} と同義であり、 R_{44} は R_{14} と同義である。 l は0~4の整数を表す。 l が2以上である場合、 R_{44} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0062】一般式(24)において、 R_{45} は R_{13} と同

16

義であり、 R_{46} は R_{14} と同義である。 m は0~4の整数を表す。 m が2以上である場合、 R_{46} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0063】一般式(25)において、 R_{47} 及び R_{48} は R_{14} と同義である。 n は0~2、 o は0~4の整数をそれぞれ表す。 n が2である場合、 R_{47} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、 o が2以上である場合、 R_{48} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。また、 n 及び o が0以外の場合、 R_{47} と R_{48} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

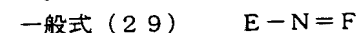
【0064】一般式(26)において、 R_{49} は水素原子、又は R_{14} と同義である。 R_{50} は R_{14} と同義である。 p は0~4の整数を表す。 p が2以上である場合、 R_{50} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、また p が0以外の場合、 R_{49} と R_{50} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0065】一般式(27)において、 R_{51} 及び R_{52} は R_{14} と同義である。 q は0~2、 r は0~3の整数をそれぞれ表す。 q が2以上である場合、 R_{51} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、 r が2以上である場合、 R_{52} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。また、 q 及び r が0以外の場合、 R_{51} と R_{52} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0066】一般式(28)において、 R_{53} は水素原子、又は R_{14} と同義である。 R_{54} は R_{14} と同義である。 s は0~3の整数を表す。 s が2以上である場合、 R_{54} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、また s が0以外の場合、 R_{53} と R_{54} は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-N=B$ 、又は $-D=B$ が置換する。

【0067】一般式(1)及び一般式(2)のAとしては一般式(9)、一般式(10)、一般式(14)、一般式(15)、一般式(16)、一般式(21)、一般式(25)、一般式(26)がより好ましい。

【0068】一般式(1)で表される色素として、特に好ましいものは下記一般式(29)で表される色素である。



式中、Fは一般式(5)、及び一般式(6)で表されるカプラー成分を表し、窒素原子とカプラー成分の活性点で結合している。Eは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環、もしくは2つ以上の環が縮環したヘテ

(10)

17

ロ環であり、かつ少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-N=F$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、 $-N=F$ の窒素原子が共役の末端となる窒素原子を含む環に置換しているヘテロ環を表す。少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含む単環のヘテロ環としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール等が挙げられ、2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環としてはインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ピロコリン、イミダゾピリジン、ピロロピリミジン、イミダゾピリミジン等が挙げられるが、特にピロール、イミダゾール、インドール、ピロコリンが好ましい。また、縮合多環式化合物としては、飽和環化合物でも、不飽和環化合物でもよい。さらに、これらヘテロ環はアミノ基を除いた置換可能な置換基を有してもよい。

【0069】一般式(30)及び(31)について説明する。R₅₅、R₅₇、R₅₈、R₆₀は置換基を有してもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*n*-デシル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、2-ブチルスルフォニルエチル基、トリフロロメチル基、フェノキシメチル基、アセチルアミノメチル基等)、置換基を有してもよいアリール基(例えばフェニル基、*m*-トリル基、*o*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-シアノフェニル基、*m*-スルフォフェニル基等)、置換基を有してもよいヘテロ環(例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アルキルオキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、*p*-メチルフェノキシ基等)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、*N*-メチルカルバモイル基等)、シアノ基、アルコキカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、*p*-メトキシフェノキシカルボニル基等)を表し、R₅₆、R₅₉は置換基を有してもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、*i*-ブチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メタンスルフォナミドエチル基、ベンジル等)を表す。

【0070】Bはカプラー成分を表す。カプラー成分の詳細な説明は一般式(1)～(2)における説明と同じである。カプラー成分として最も好ましいのは一般式(8)で表されるイミダゾール類である。

【0071】一般式(30)で表される化合物の中で最も好ましいのは一般式(32)で表される化合物である。また、一般式(31)で表される化合物の中で最も好ましいのは一般式(33)で表される化合物である。

【0072】一般式(32)及び(33)について説明する。R₆₄、R₆₉は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル

18

基、*t*-ブチル基等)、置換基を有してもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-アセチルアミノフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*o*-ヒドロキシフェニル基、*o*-ヒドロキシ-*m*-クロロフェニル基等)、置換基を有してもよいヘテロ環(例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アルキルオキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、*p*-クロロフェノキシ基等)を表す。R₆₅、R₇₀は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等)、置換基を有してもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-アセチルアミノフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*o*-ヒドロキシフェニル基、*o*-ヒドロキシ-*m*-クロロフェニル基等)、置換基を有してもよいヘテロ環(例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アルキルオキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、*p*-クロロフェノキシ基等)を表す。

【0073】R₆₁、R₆₃、R₆₆、R₆₈は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表す。R₆₁、R₆₃、R₆₆、R₆₈の説明は一般式(30)及び一般式(31)のR₅₅、R₅₇、R₅₈、R₆₀と同じである。

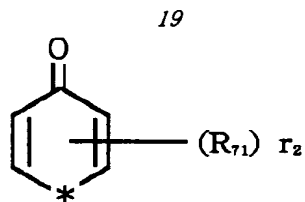
【0074】R₆₂、R₆₇は置換基を有してもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、*i*-ブチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メタンスルフォナミドエチル基、ベンジル基等)を表す。

【0075】一般式(1)、(2)、(30)、(31)においてカプラー成分として、置換基を有してもよいフェノールは本発明から除かれる。本発明から除かれる色素構造のカプラー成分としては下記の一般式になる。

【0076】

【化8】

(11)



【0077】 R₇₁は水素原子または置換基を表す。 r₂は1ないし4である。 r₂が2以上の場合は、R₇₁は同 *

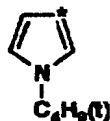
20

*じであっても、異なってもよい。*印がついている炭素原子で各式中の窒素原子と結合する。

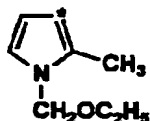
【0078】 以下に本発明の一般式(1)及び一般式(2)のAとして好ましい具体例を示す。*印がついている炭素原子に-N=B、又は-D=Bが置換する。

【0079】

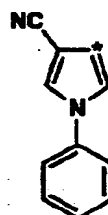
【化9】



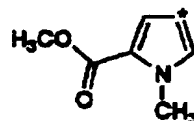
A-1



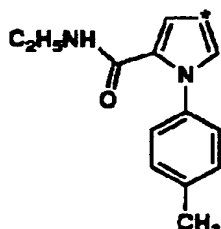
A-2



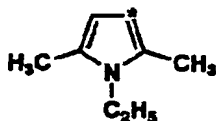
A-3



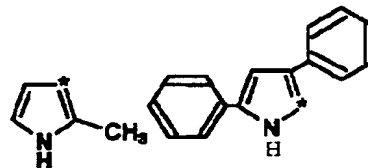
A-4



A-5

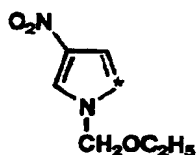


A-6

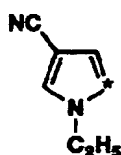


A-7

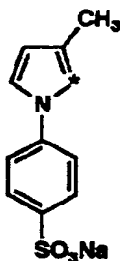
A-8



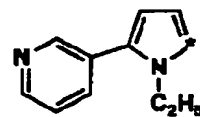
A-9



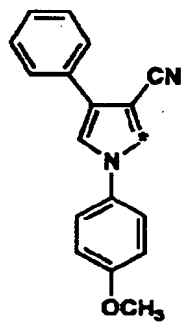
A-10



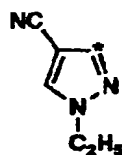
A-11



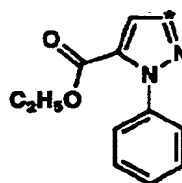
A-12



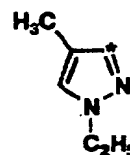
A-13



A-14



A-15

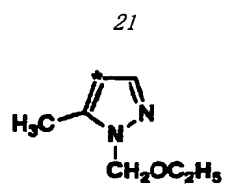


A-16

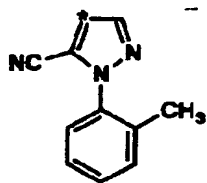
【0080】

【化10】

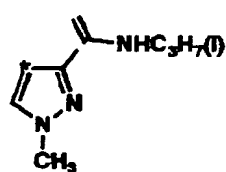
(12)



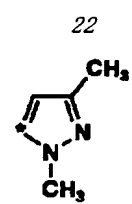
A-17



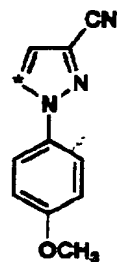
A-18



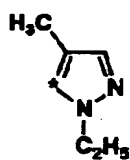
A-19



A-20



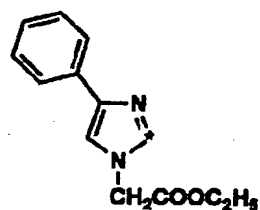
A-21



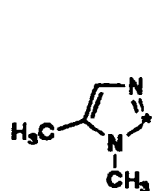
A-22



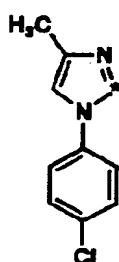
A-23



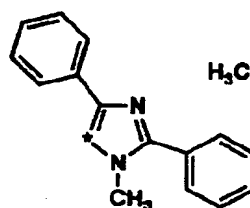
A-24



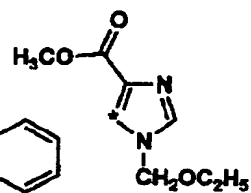
A-25



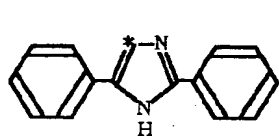
A-26



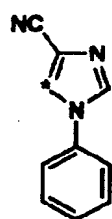
A-27



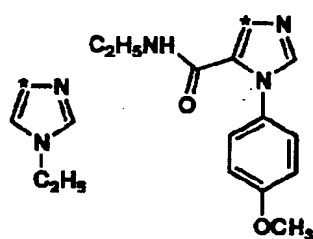
A-28



A-29



A-30



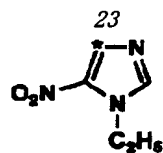
A-31

A-32

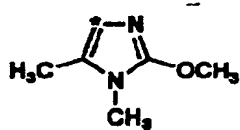
【0081】

40 【化11】

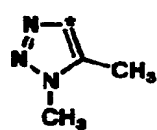
(13)



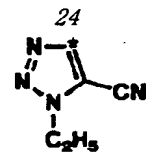
A-33



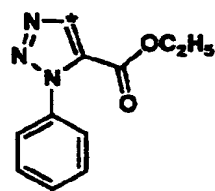
A-34



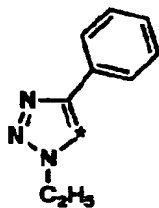
A-35



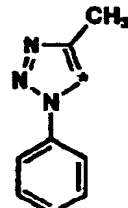
A-36



A-37



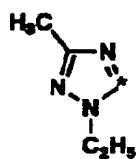
A-38



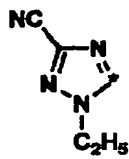
A-39



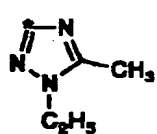
A-40



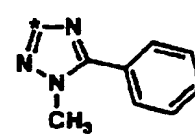
A-41



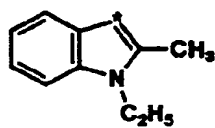
A-42



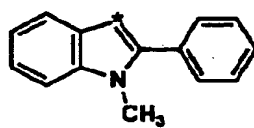
A-43



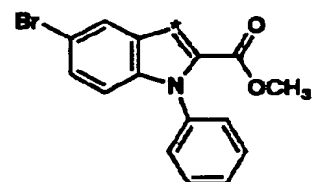
A-44



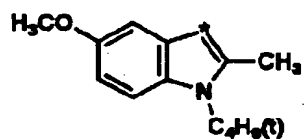
A-45



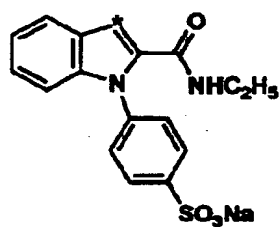
A-46



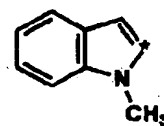
A-47



A-48



A-49

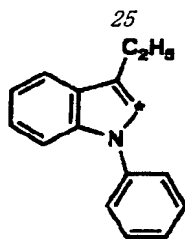


A-50

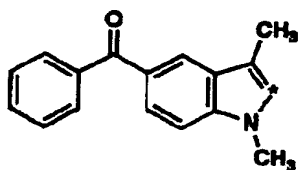
【0082】

【化12】

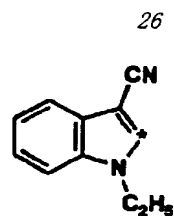
(14)



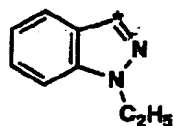
A-51



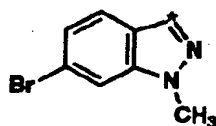
A-52



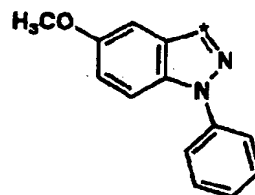
A-53



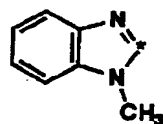
A-54



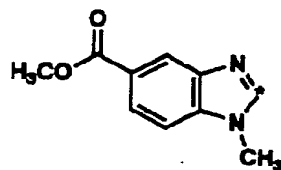
A-55



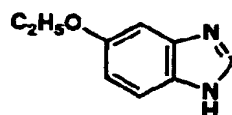
A-56



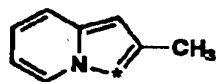
A-57



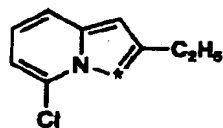
A-58



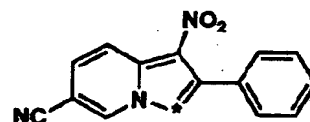
A-59



A-60



A-61

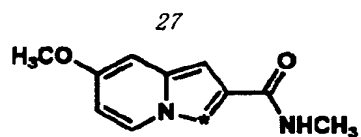


A-62

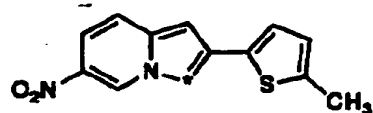
【0083】

【化13】

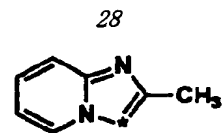
(15)



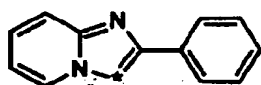
A-63



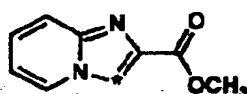
A-64



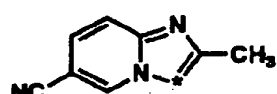
A-65



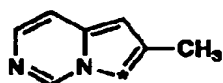
A-66



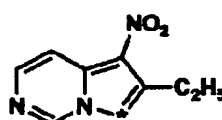
A-67



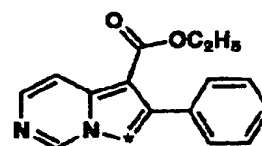
A-68



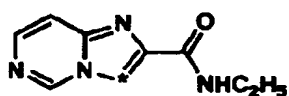
A-69



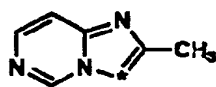
A-70



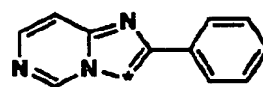
A-71



A-72



A-73



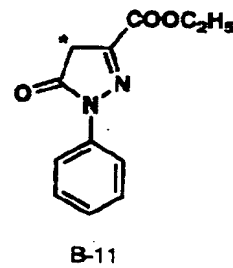
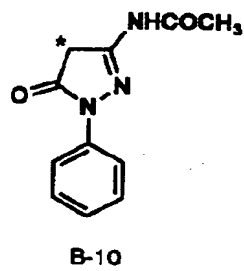
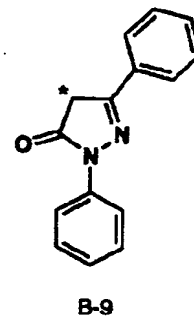
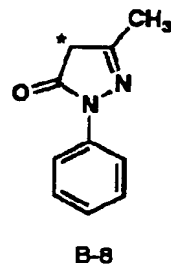
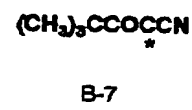
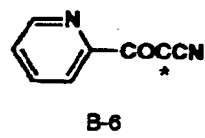
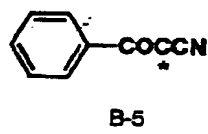
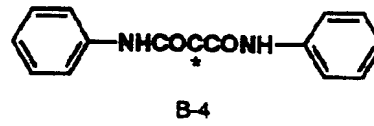
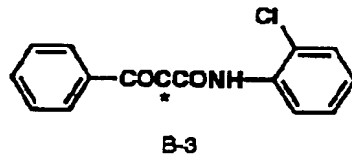
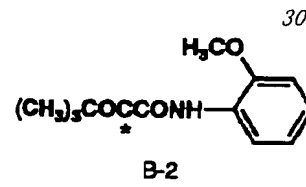
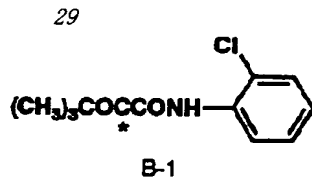
A-74

【0084】以下に本発明の一般式(1)及び一般式(2)のBとして好ましい具体例を示す。*印がついている炭素原子にA-D=, 又はA-N=が置換する。

【0085】

【化14】

(16)

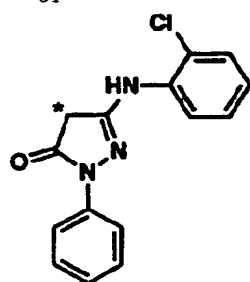


【0086】

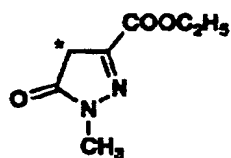
【化15】

(17)

31

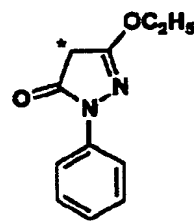


B-12

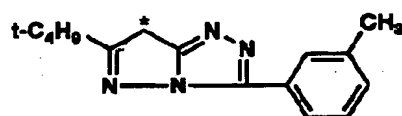


B-13

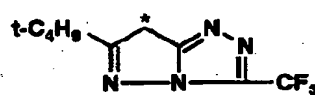
32



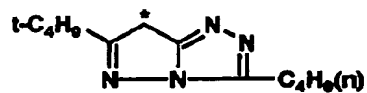
B-14



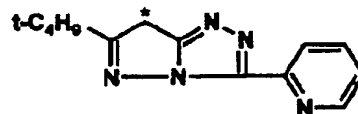
B-15



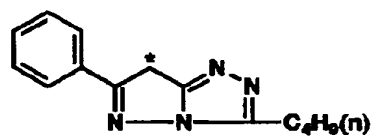
B-16



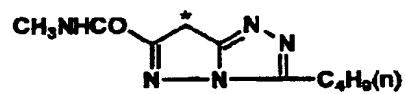
B-17



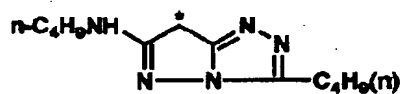
B-18



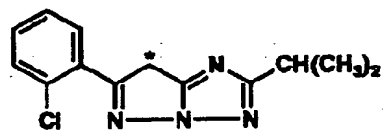
B-19



B-20



B-21

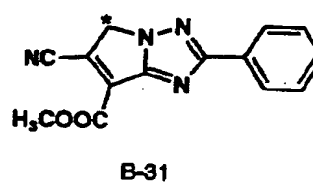
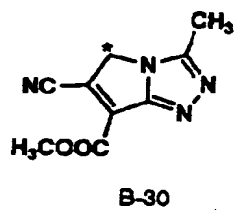
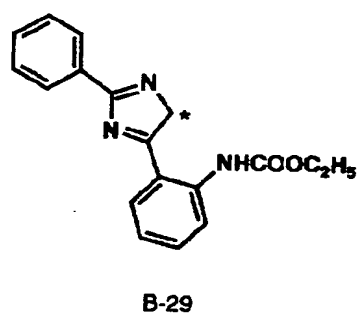
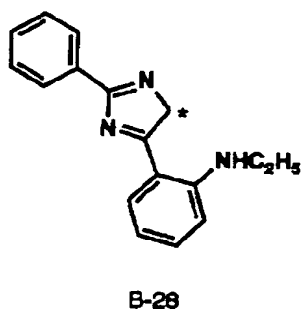
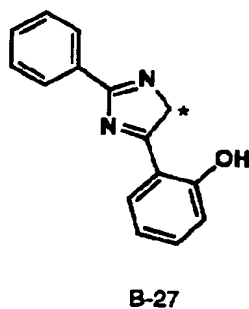
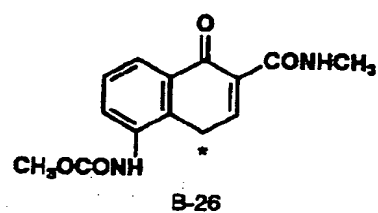
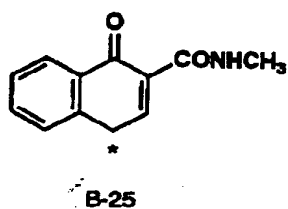
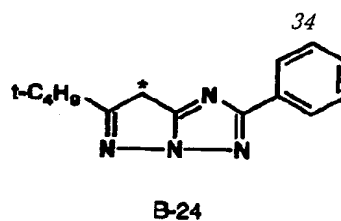
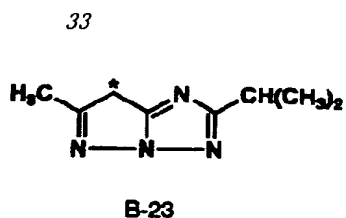


B-22

【0087】

【化16】

(18)

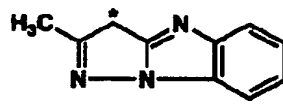


【0088】

【化17】

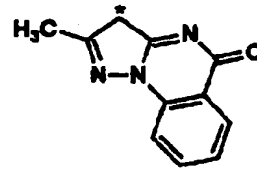
(19)

35

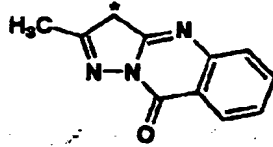


B-32

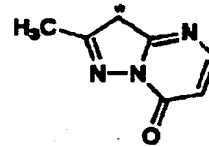
36



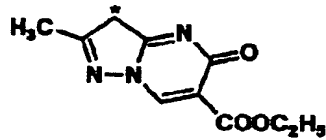
B-33



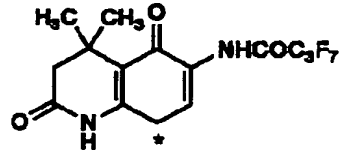
B-34



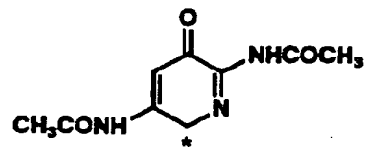
B-35



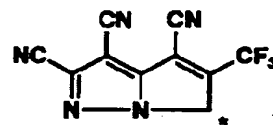
B-36



B-37



B-38

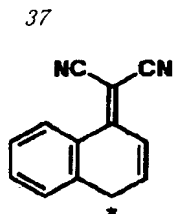


B-39

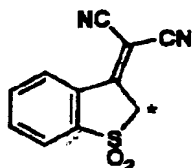
【0089】

【化18】

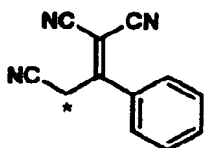
(20)



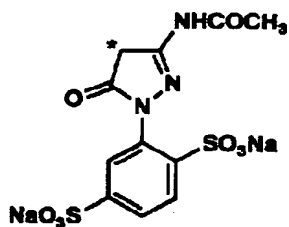
B-40



B-42



B-44



B-46

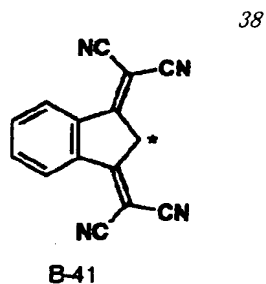
【0090】後述する表1～表3、及び表4に本発明の一般式(1)及び一般式(2)で表される色素の具体例を示すが本発明はこれにより限定されない。

【0091】本発明の一般式(1)で表される色素は以下のスキームに示した方法で合成できる。スキーム

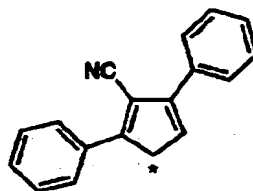
(1)及び(3)でA、Bの誘導体を塩基の存在下で酸化カップリングする。ここでLはカップリング離脱基(例えば、塩素原子、臭素原子等)もしくは水素原子を表す。スキーム(2)及び(4)では、A、Bの誘導体を酸触媒の存在下で脱水縮合する。

【0092】

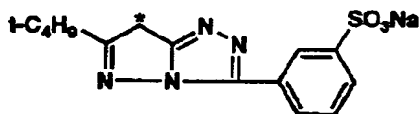
【化19】



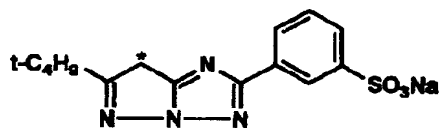
B-41



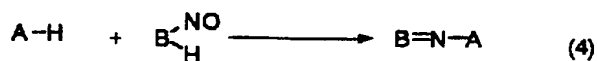
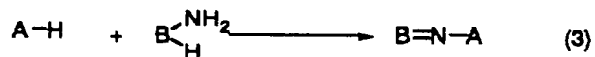
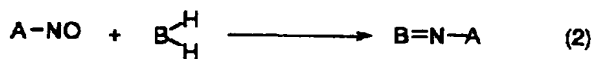
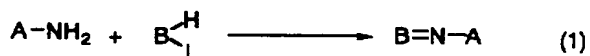
B-43



B-45



B-47



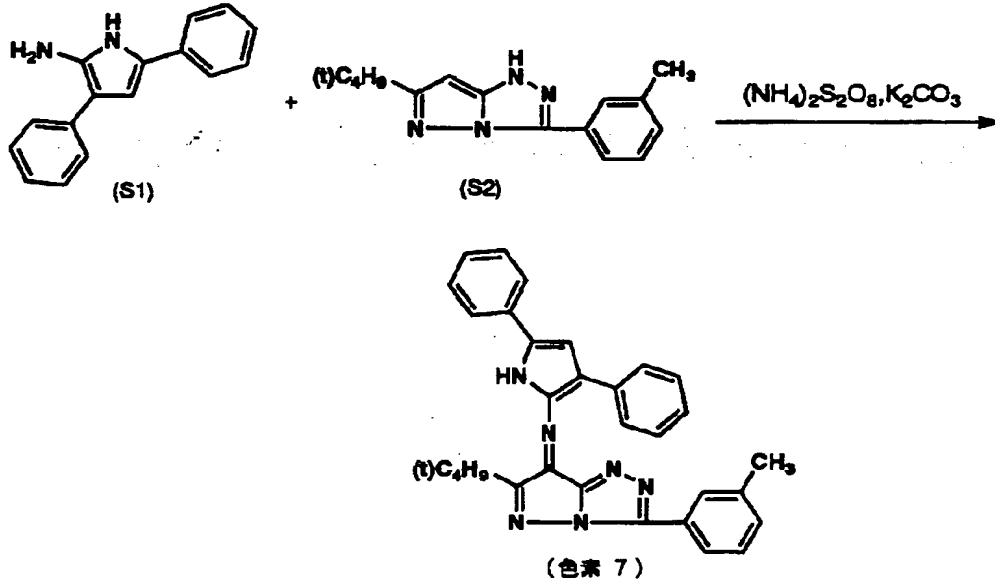
【0093】一般式(2)で表される色素のうち、Dが窒素原子の色素についても同様の方法で合成できる。また、一般式(2)で表される色素のうち、DがCR₃のときは上記スキーム(2)のニトロソ体の代わりに対応するアルデヒド等から合成される。

(21)

39

【0094】合成例(1)

S1 (BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 40, pp 2936 (1967) 記載の方法を基に合成) 1. 40 g、化合物 S2、2. 54 g をメタノール 40 ml に加え、室温にて攪拌した。さらに、炭酸カリウム 4. 14 g を水 15 ml に溶解した溶液を加えた。ここに、ペルオキシ2硫酸アンモニウム、5. 01 g を水 30 ml に溶解した溶液を滴下した。滴下後さらに1時間室温にて *



【0096】合成した化合物の酢酸エチル中での最大吸収波長は551 nm、モル吸光係数は51000であった。

【0097】合成例(2)

化合物 (S3) 2. 2 g、化合物 (S4) 2. 8 g、p-トルエンスルホン酸 0. 3 g をトルエン 100 ml 中、Dean-Stark 管で水を除去しながら6.0時間加熱環流した。この反応液を水洗し、p-トルエンスルホン酸を除き、更にクロマトグラフィーにて精製し

40

* 攪拌した後、生成した色素を酢酸エチルにて抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄した後、酢酸エチルを留去し、色素残さを得た。この残さをカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物 1. 22 g を得た。合成した化合物はNMR、マスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0095】

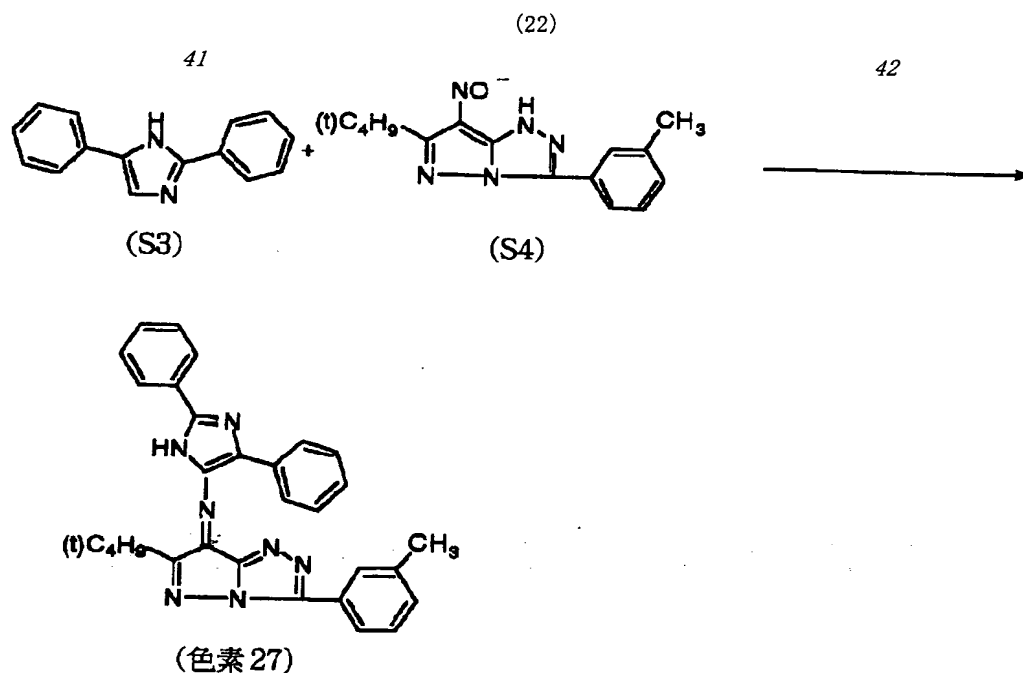
【化20】

たのちアセトニトリルで結晶化した。収量 1. 5 g
合成した化合物はNMR、マスペクトルにより目的物であることを確認した。

30 【0098】合成した化合物の酢酸エチル中での最大吸収波長は542 nm、モル吸光係数は32000であった。

【0099】

【化21】



【0100】合成例(3)

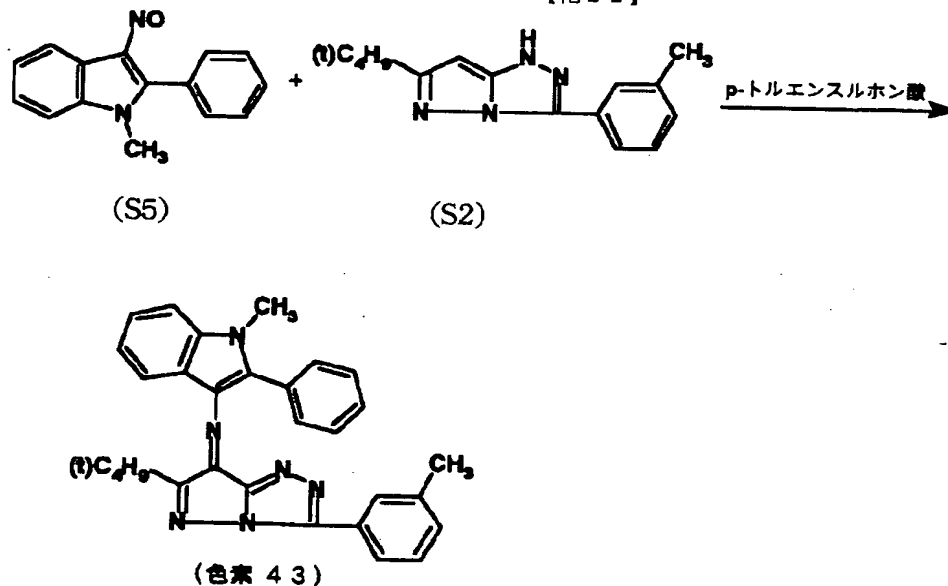
化合物S5 (N-メチル-2-フェニルインドールを亜硝酸ナトリウムを用いてニトロソ化して合成) 7.00 g、化合物S2、6.80 g、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.35 gをトルエン70 mlに加え、4時間加熱還流した。生成した色素を酢酸エチルにて抽出した後、水、飽和食塩水で洗浄し、酢酸エチルを留去し、色素残さを得た。この残さをヘキサン-酢酸エチルにて *

*再結晶し、目的の化合物10.60 gを得た。合成した化合物はNMR、マスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0101】この色素の分光吸収スペクトルを測定したところ、 λ_{max} 533 nm、 ϵ は27800 (酢酸エチル中)であった。

【0102】

【化22】



【0103】合成例(4)

化合物S6 (Ber., 60, pp1607 (1927) 記載の方法を基に合成) 0.70 g、化合物S7 (化合物S2を亜硝酸ナトリウムを用いてニトロソ化して合成) 1.10 g、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.10 gをトルエン20 mlに加え、1時間加熱還流した。生成した色素を酢酸エチルにて抽出した後、水、飽和食塩水で洗浄し、酢酸エチルを留去し、色素残

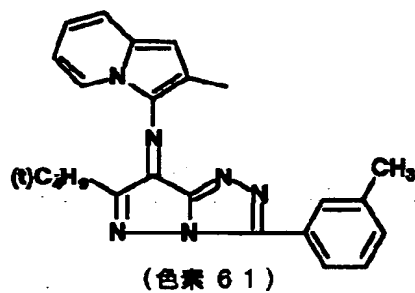
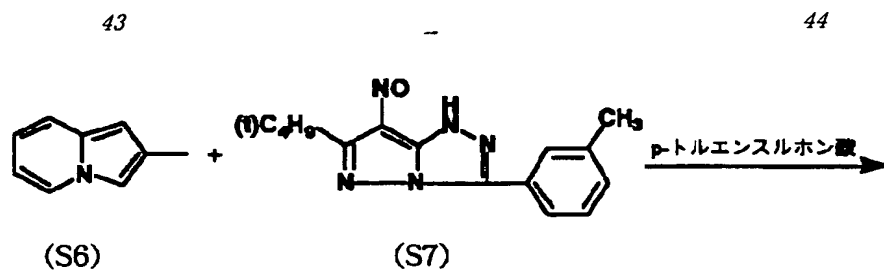
さを得た。この残さをヘキサン-酢酸エチルにて再結晶し、目的の化合物0.50 gを得た。合成した化合物はNMR、マスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0104】この色素の分光吸収スペクトルを測定したところ、 λ_{max} 596 nm、 ϵ は45000 (酢酸エチル中)であった。

【0105】

(23)

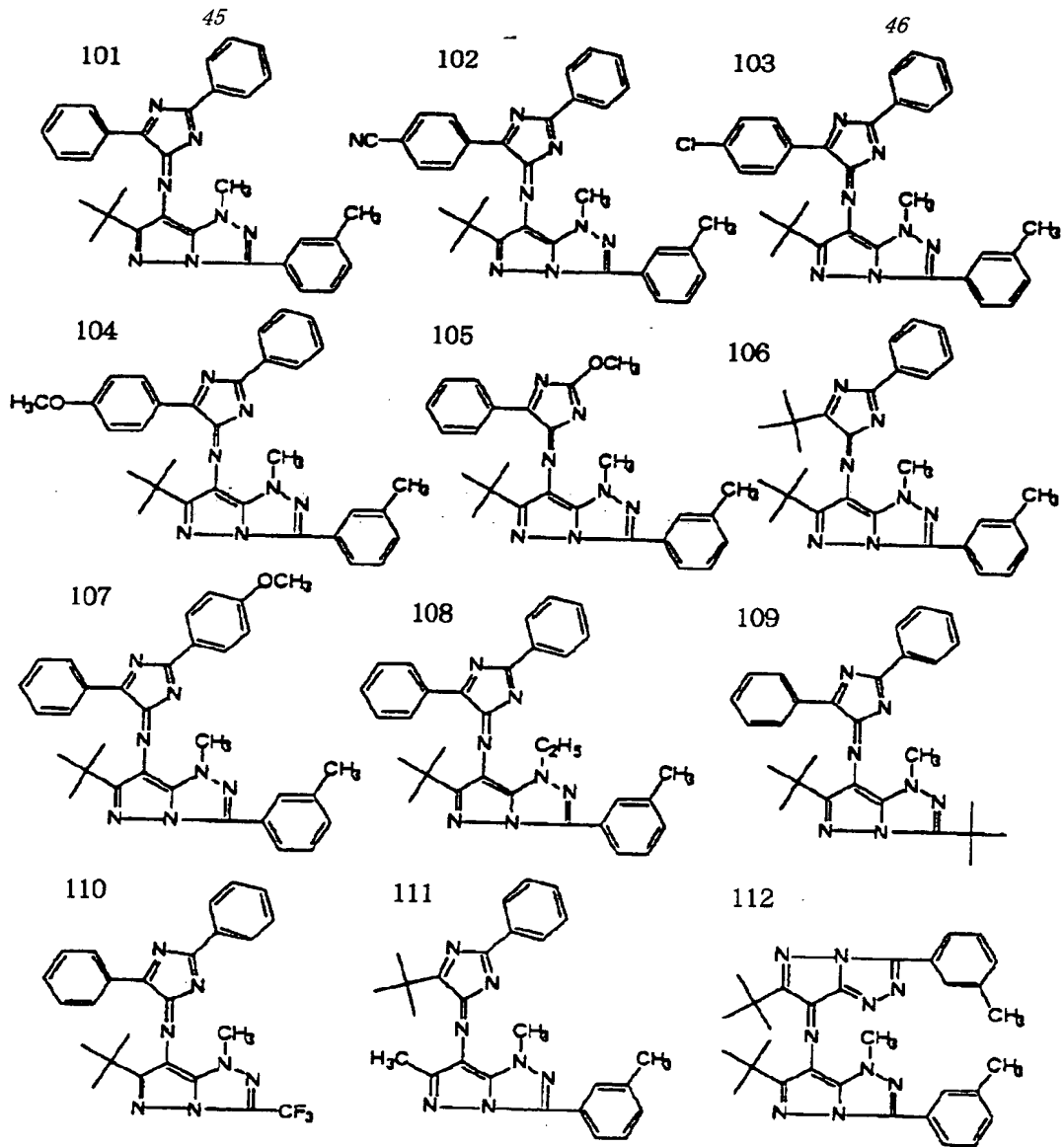
【化23】



【0106】一般式(30)～(33)で表される色素
の具体例は次の通りである。

【0107】
【化24】

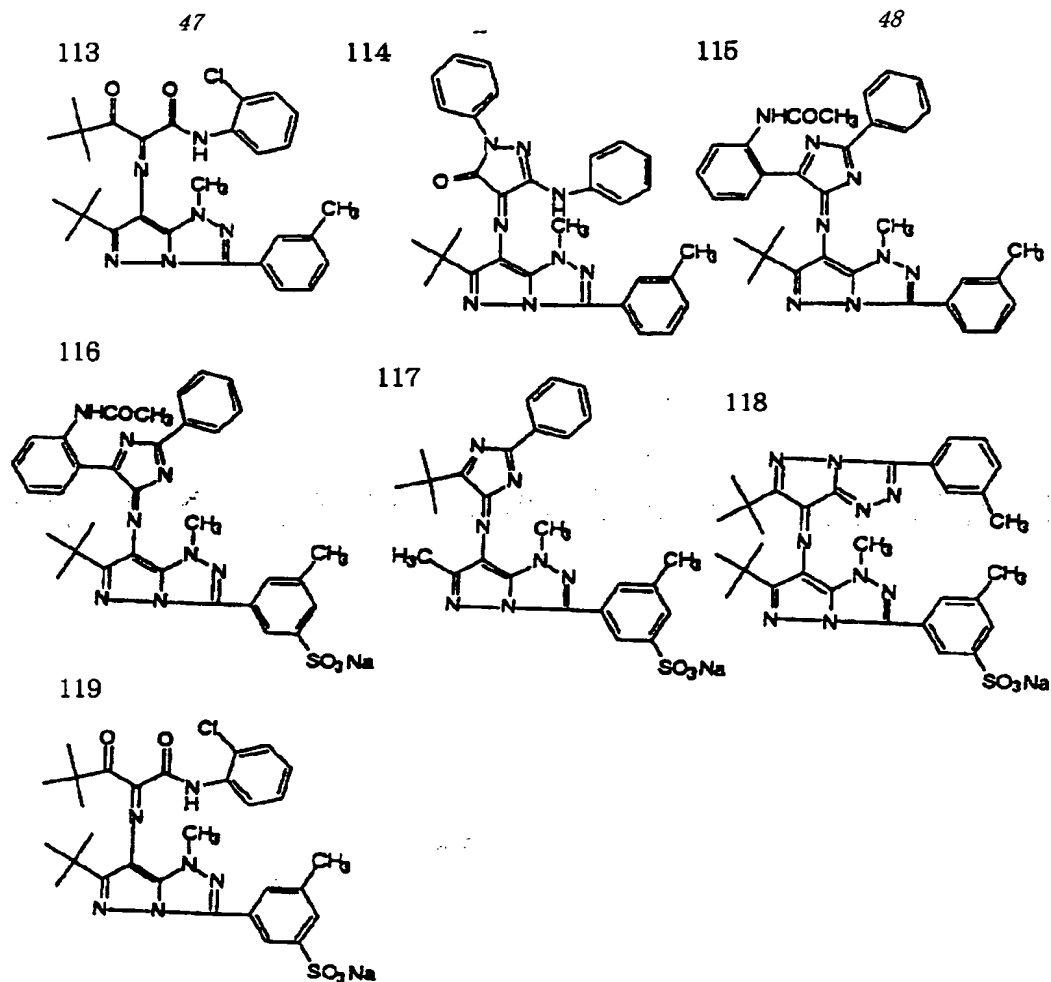
(24)



【0108】

【化25】

(25)

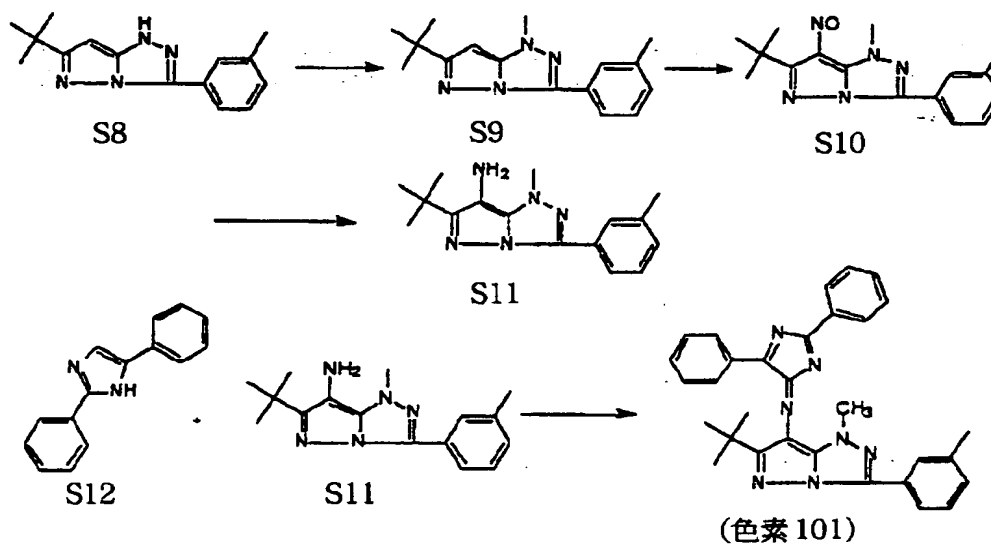


【0109】これらの色素の合成例は次の通りである。 * 【化26】

【0110】

*

色素101の合成



(色素101)

【0111】化合物S8、50g、炭酸カリウム39g、N、N-ジメチルホルムアミド400mlを攪拌し、そこへヨウ化メチル36.7gを滴下した。15時間攪拌した。この混合物を水2リットルに投入し、析出

した固体を濾過により得た。固体を十分水洗後、減圧乾燥し、化合物S9、45gを得た。

【0112】化合物S9、40gを氷酢酸400mlに溶解した。これを氷冷攪拌しているところへ、亜硝酸ナ

(26)

49

トリウム10、2gを含む水溶液を滴下した。滴下後さらに3時間攪拌したのち、400mlの水を反応混合物へ加え、析出した固体を濾過により得た。固体を十分水洗後、減圧乾燥し、化合物S10、40gを得た。

【0113】化合物S10、40gをTHF400mlに溶解し、Pd/C10gを加え、常圧にて接触水素添加を行った。ほぼ理論量の水素が反応した後、さらに2時間反応した。反応混合物から触媒を濾過により除き、ろ液を減圧濃縮乾固し、化合物S11、37.5gを得た。

【0114】化合物S11、2.8g、化合物S12、2.2gを酢酸エチル100mlに溶解し、そこへ、5%炭酸カリウム水溶液100mlを加え、激しく攪拌し、さらにペルオキシ2硫酸デニウム4.8gを含む水溶液を滴下した。滴下後、さらに24時間攪拌した後、反応混合物を分液ロートに移し、水層を除去後酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣を得た。この残渣をシリカクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／3）にて精製後アセトニトリルにて結晶化し、色素101、2.4gを得た。融点は188～191℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は573nm、 ϵ は38000であった。

【0115】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（102）を合成した。融点は224～225℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は591nm、 ϵ は41000であった。

【0116】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（103）を合成した。融点は195～197℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は581nm、 ϵ は41000であった。

【0117】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（104）を合成した。融点は226～228℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は580nm、 ϵ は28000であった。

【0118】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（105）を合成した。約140℃にて分解した。酢酸エチル中の λ_{max} は537nm、 ϵ は250

50

00であった。

【0119】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（106）を合成した。融点は191～192℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は547nm、 ϵ は36000であった。

【0120】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（107）を合成した。融点は145～148℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は581nm、 ϵ は38000であった。

10 【0121】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（108）を合成した。融点は123～126℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は577nm、 ϵ は34000であった。

【0122】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（109）を合成した。融点は140～142℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は566nm、 ϵ は34000であった。

20 【0123】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（111）を合成した。融点は153～154℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は513nm、 ϵ は42000であった。

【0124】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（112）を合成した。酢酸エチル中の λ_{max} は552nm、 ϵ は29000であった。

【0125】色素（101）の合成法と同様の方法により色素（115）を合成した。融点は235～237℃であった。酢酸エチル中の λ_{max} は599nm、 ϵ は43000であった。

30 【0126】次に、一般式（I）について説明する。一般式（I）のYについて説明する。Yはカブラー成分を表すが、ここでいうカブラー成分とは、p-フェニレンジアミン系化合物と酸化カップリングするカブラー成分のことであり、活性メチレン化合物、活性水素を有する化合物、ナフトール類等が挙げられる。好ましいYとしては下記の一般式（I I）から（V I I）が挙げられる。

【0127】

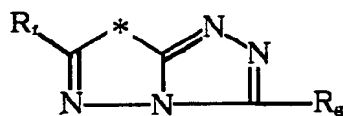
【化27】

(27)

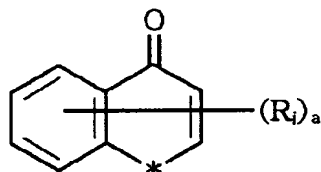
51
一般式 (II)



一般式 (IV)



一般式 (VI)



【0128】一般式 (I I) において、 R_b はカルバモイル基もしくはシアノ基を表し、 R_c は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環を表す。 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

【0129】一般式 (I I I) において、 R_d と R_c は同義であり、 R_e は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環、アシルアミノ基、アニリノ基、アミノ基、アルキルオキシ基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

【0130】一般式 (I V) において R_f 、 R_g は R_e と同義である。 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

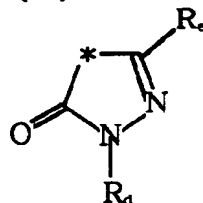
【0131】一般式 (V) において R_h 、 R_i は R_e と同義である。 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

【0132】一般式 (V I) において R_j はアシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アミノ基、アルキル基を表し、 a は1ないし3を表し、 a が2、3、4の場合 R_j は同じでも異なってもよい。 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

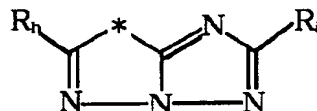
【0133】一般式 (V I I) において R_k 、 R_l は R_c と同義である。 $*$ 印のついた炭素原子が活性点である。

【0134】色素の2次吸収が少ないという点で、 Y としては一般式 (I V)、及び一般式 (V) が特に好ましい。

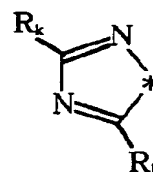
一般式 (III)



一般式 (V)



一般式 (VII)



【0135】一般式 (I) の G は $-C(R_a)-$ 又は窒素原子を表し、 R_a は水素原子、又は置換基を表す。 R_a としては水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基等が好ましい具体例として挙げられるがより好ましくは水素原子及びシアノ基である。さらに G としてより好ましいのは窒素原子の場合である。

【0136】一般式 (I) の X について説明する。 X は少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環であり、少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、 $-G=Y$ と共役鎖を完成するヘテロ環で、 G が共役の末端となる窒素原子を含む環とは異なる環に置換しているヘテロ環を表す。少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環としてはインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、プリン、カルバゾール、ピラゾロアズール誘導体等が挙げられる。また、縮合多環式化合物としては、飽和環化合物でも、不飽和環化合物でもよい。

【0137】さらに、これらヘテロ環は置換可能な置換基を有してもよい。好ましい縮合多環式のヘテロ環としては、インドール、ベンズイミダゾール、ピラゾロアズール誘導体等が挙げられる。 $-G=Y$ の G の置換する位置は、環内の窒素原子で共役の末端となる窒素原子を含む環とは異なる環に置換したものである。

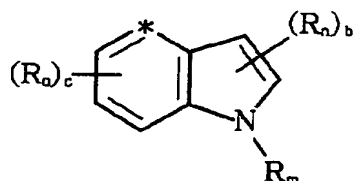
【0138】一般式 (I) において、好ましい X として下記一般式の化合物が挙げられる。

【0139】

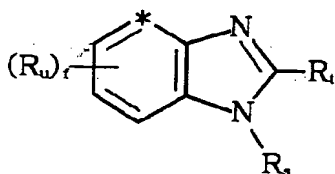
(28)

【化28】

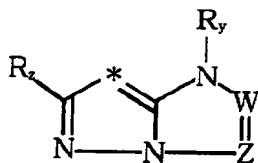
一般式 (VIII)



一般式 (X)

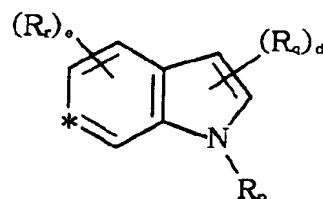


一般式 (XII)

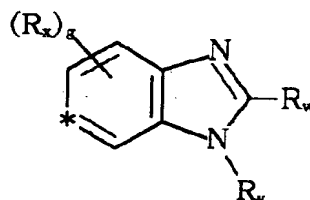


【0140】一般式(VIII)において、 R_m は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、ヒドロキシエチル基、メタンスルフォニルアミノ基等が具体的に挙げられ、置換基を有してもよいアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基等が具体的に挙げられ、この場合の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基等が挙げられる。 R_n および R_o は置換可能な置換基を表す。置換可能な置換基の例としては、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。 b は0~2の整数を表し、 c は0~3の整数を表す。 b が2以上である場合、 R_n は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、 c が2以上である場合、 R_o は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。また、 b および c が0以外の場合、 R_n と R_o は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-G=Y$ が置換する。

一般式 (IX)



一般式 (XI)



【0141】一般式(IX)において、 R_p は R_m と同義であり、 R_q および R_r は R_n と、 d は e はそれぞれ c と e にそれぞれ同義である。 d が2である場合、 R_r は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよく、 e が2以上である場合、 R_r は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。また、 d および e が0以外の場合、 R_q と R_r は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-G=Y$ が置換する。

【0142】一般式(X)において、 R_s は R_m と同義であり、 R_t および R_u は R_n と同義であり、 f は b と同義である。 f が2以上である場合、 R_u は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-G=Y$ が置換する。

【0143】一般式(XI)において、 R_v は R_m と同義であり、 R_w および R_x は R_n と同義であり、 g は b と同義である。 g が2以上である場合、 R_x は同じ置換基であっても、また異なる置換基であってもよい。*印がついている炭素原子に $-G=B$ が置換する。

【0144】一般式(XII)において、 W および Z は窒素原子、或いは $-C(R_\alpha)=$ を表す。 R_y は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロ環基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、ヒドロキシエチル基、メタンスルフォニルアミノエ

(29)

55

チル基等が具体的に挙げられ、置換基を有してもよいアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基等が具体的に挙げられ、この場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基等が挙げられる。R_ZおよびR_αはR_nと同義である。*印がついている炭素原子に-G=Yが置換する。

【0145】一般式(I)で表される色素として、特に好ましいものは下記一般式(XIII)で表される色素である。

一般式(XIII) $E-N=F$

式中、Fは一般式(IV)、及び一般式(V)で表されるカプラー成分を表し、窒素原子とカプラー成分の活性点で結合している。Eは少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環であり、少なくとも環内の1つの窒素原子が共役の末端となり、-N=Fと共役鎖を完成するヘテロ

56

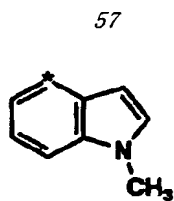
環で、-N=Fが共役の末端となる窒素原子を含む環とは異なる環に置換しているヘテロ環を表す。少なくとも1つ以上の窒素原子を環内に含み、かつ2つ以上の環が縮環した縮合多環式のヘテロ環としてはインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、カルバゾール、ピラゾロアズール誘導体等が挙げられる。また、縮合多環式化合物としては、飽和環化合物でも、不飽和環化合物でもよい。さらに、これらヘテロ環は置換可能な置換基を有してもよい。好ましい縮合多環式のヘテロ環としては、インドール、ベンズイミダゾール、ピラゾロアゾール等が挙げられる。

【0146】以下に本発明の一般式(I)のXとして好ましい具体例を示す。*印がついている炭素原子に-G=Yが置換する。

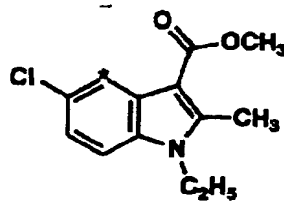
【0147】

【化29】

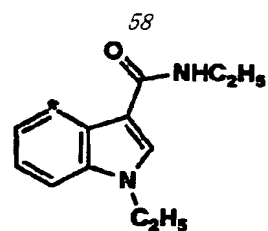
(30)



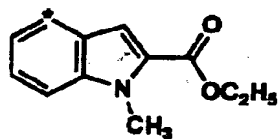
X-1



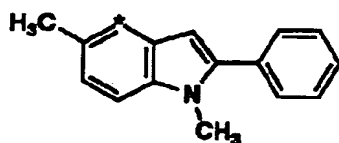
X-2



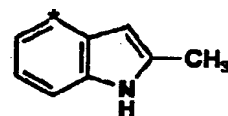
X-3



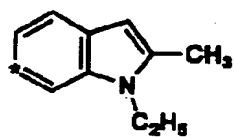
X-4



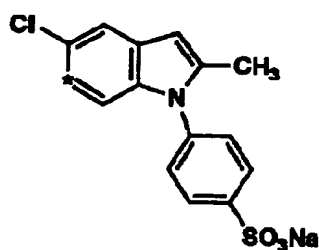
X-5



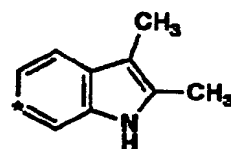
X-6



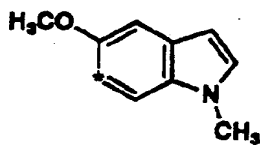
X-7



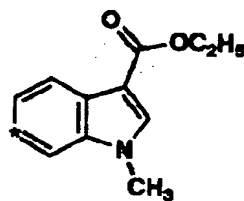
X-8



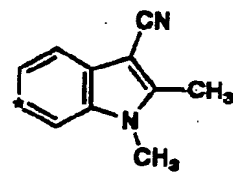
X-9



X-10



X-11

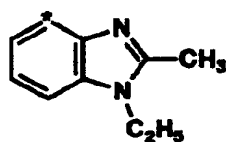


X-12

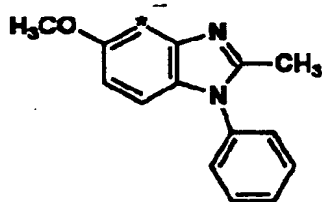
【0148】

(31)

59

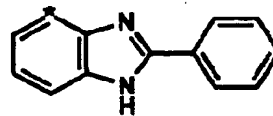


X-13

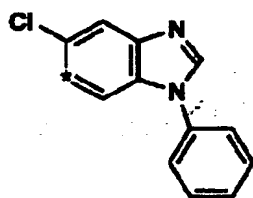


X-14

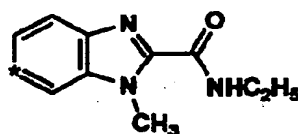
60



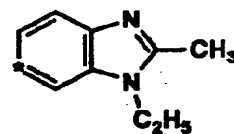
X-15



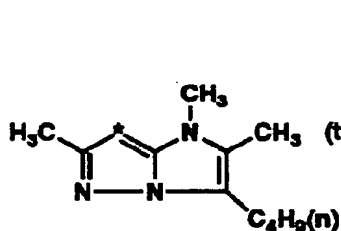
X-16



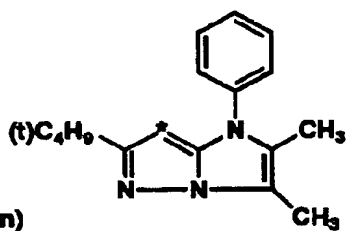
X-17



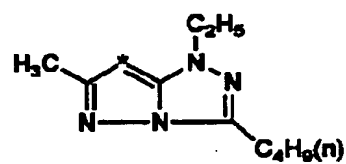
X-18



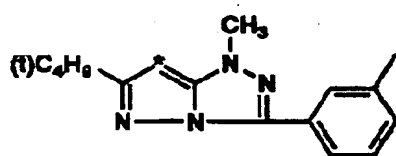
X-19



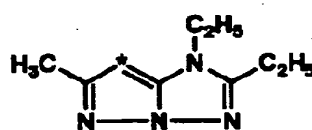
X-20



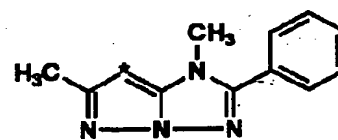
X-21



X-22



X-23



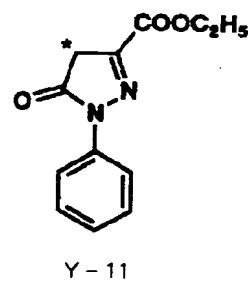
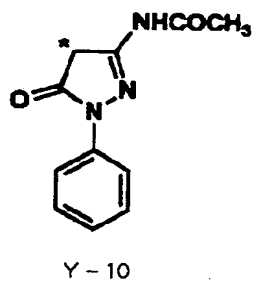
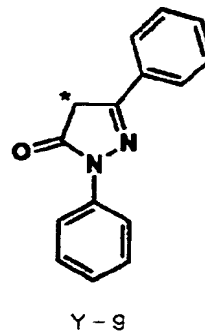
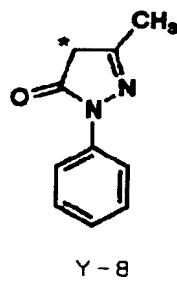
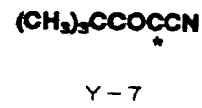
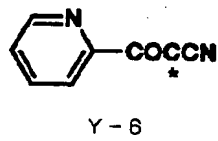
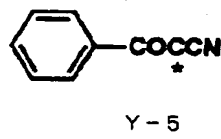
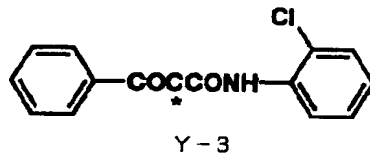
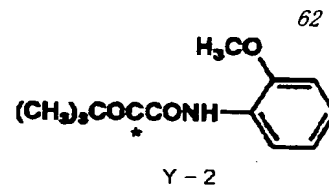
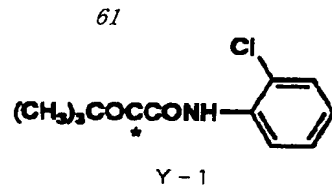
X-24

【0149】以下に本発明の一般式 (I) の Y として好ましい具体例を示す。*印がついている炭素原子に X-G が置換する。

【0150】

【化31】

(32)

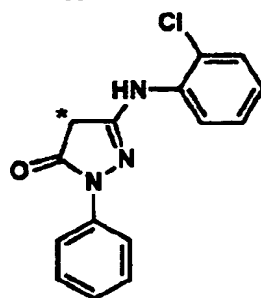


【0151】

40 【化32】

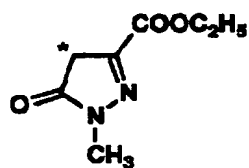
(33)

63

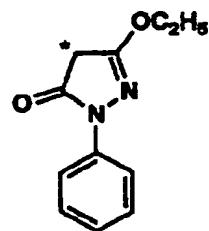


Y-12

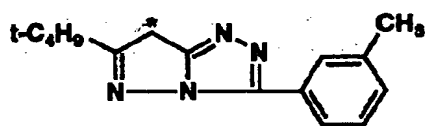
64



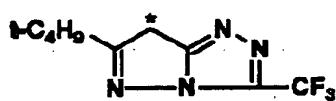
Y-13



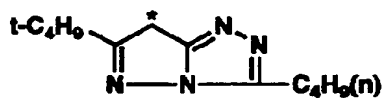
Y-14



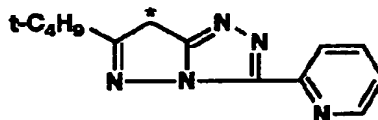
Y-15



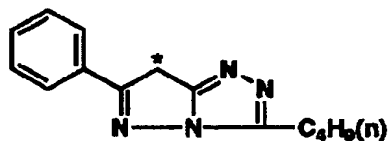
Y-16



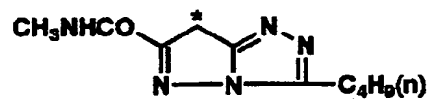
Y-17



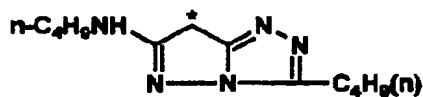
Y-17



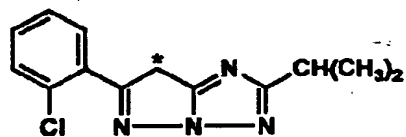
Y-18



Y-19



Y-20



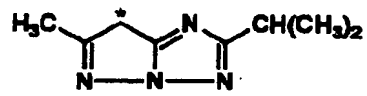
Y-21

【0152】

40 【化33】

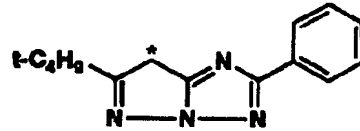
(34)

65

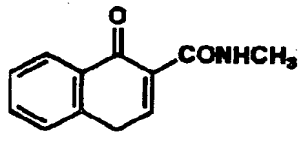


Y - 23

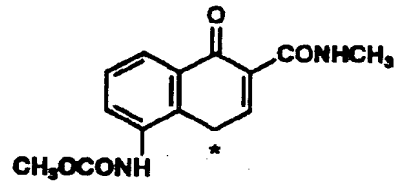
66



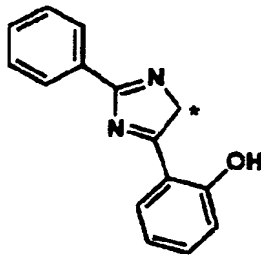
Y - 24



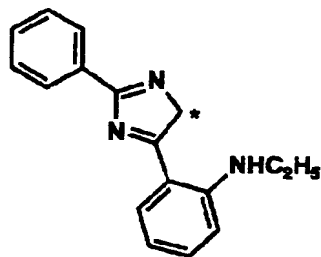
Y - 25



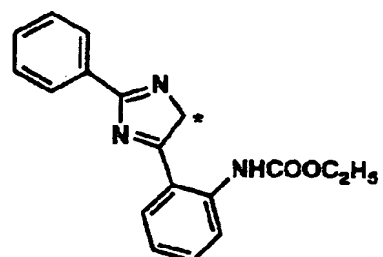
Y - 26



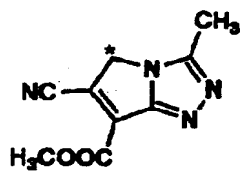
Y - 27



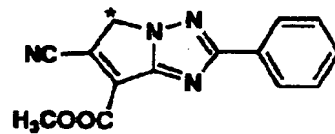
Y - 28



Y - 29



Y - 30



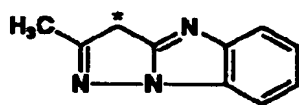
Y - 31

【0153】

【化34】

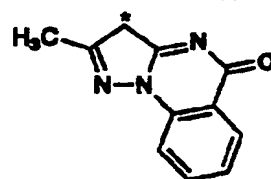
(35)

67

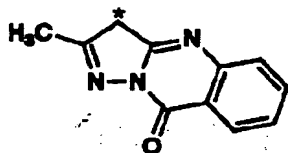


Y-32

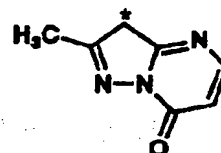
68



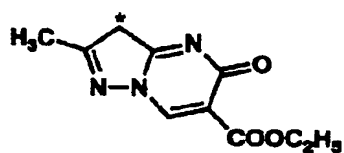
Y-33



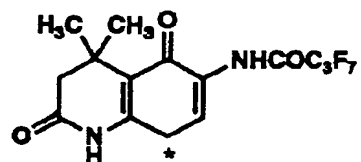
Y-34



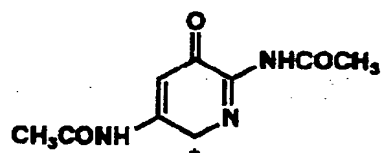
Y-35



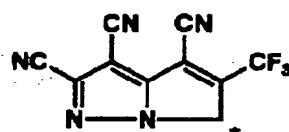
Y-36



Y-37



Y-38

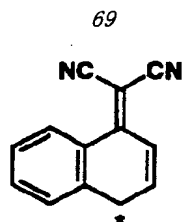


Y-39

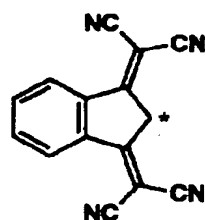
【0154】

【化35】

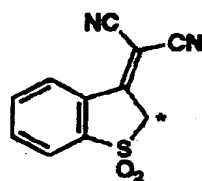
(36)



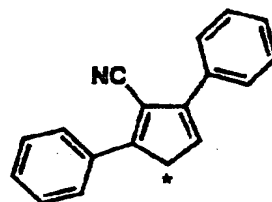
Y-40



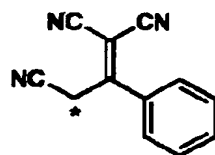
Y-41



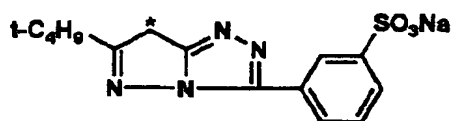
Y-42



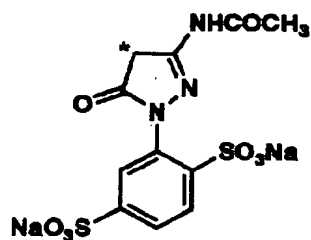
Y-43



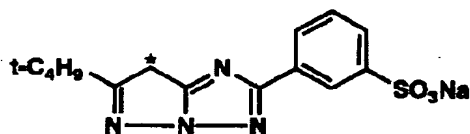
Y-44



Y-45



Y-46

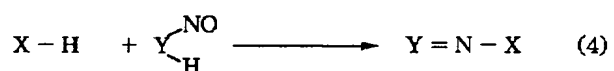
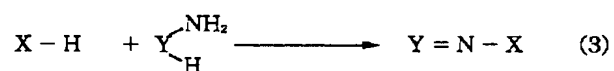
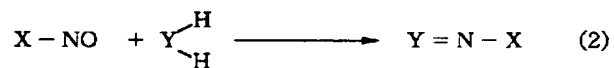
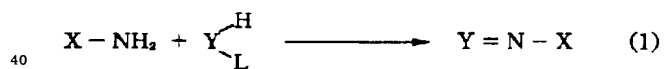


Y-47

【0155】後述する表5及び表6に本発明の一般式(I)で表される色素の具体例を示すが本発明はこれらにより限定されない。本発明の一般式(I)で表される色素のうち、Gが窒素原子である色素は以下のスキームに示した方法で合成できる。スキーム(1)及び(3)でX、Yの誘導体を塩基の存在下で酸化カップリングする。ここでLはカップリング離脱基(例えば、塩素原子、臭素原子等)もしくは水素原子を表す。スキーム(2)及び(4)では、X、Yの誘導体を酸触媒の存在下で脱水縮合する。

【0156】

【化36】



【0157】また一般式(I)で表される色素のうち、GがCR_cのときは上記スキーム(2)のニトロソ体の

50

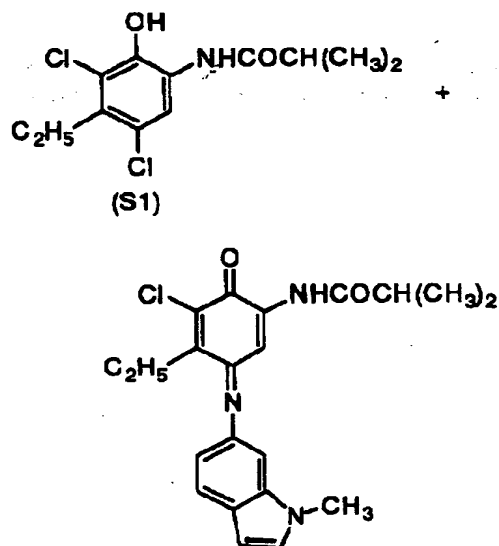
(37)

71

代わりに対応するアルデヒド等から合成される。

【0158】合成例

(化合物S1) 2.7g、N-メチル-6-アミノインドール1.5g (化合物S2、日本化学雑誌、78、P1372～、(1957)の方法に準じて合成した。)をメタノール40mlに加え、室温にて攪拌した。さらに、炭酸カリウム10.4gを水15mlに溶解した溶液を加えた。ここに、ペルオキソ硫酸ナトリウム2.3gを水20mlに溶解した溶液を滴下した。滴下後さらに1時間室温にて攪拌した後、生成した色素を酢酸エチルにて抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食



【0161】次に本発明の色素を含有する画像記録材料について説明する。本発明の色素を含有する画像記録材料とは、画像、特にカラー画像を形成するための材料であって、いわゆるハードコピー画像の一部もしくは全てが本発明の色素により形成される全てのものを含む。

【0162】具体的には、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、インクジェット方式記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくは感熱転写型画像記録材料、インクジェット方式記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、さらに好ましくは感熱転写型画像記録材料及びインクジェット方式記録材料である。

【0163】次に、本発明の色素を用いた感熱転写材料について説明する。感熱転写材料に用いる色素としては、転写性を考慮すると分子量が小さい方がよく、また画像の安定性とくににじみを考慮するとあまり分子量の小さいものは好ましくなく、分子量としては300～800程度が好ましく、より好ましくは400～700である。

【0164】本発明の色素を含有する感熱転写材料について説明する。本発明の色素を含有する感熱転写材料は好ましくは、支持体に少なくとも色素及びバインダーか

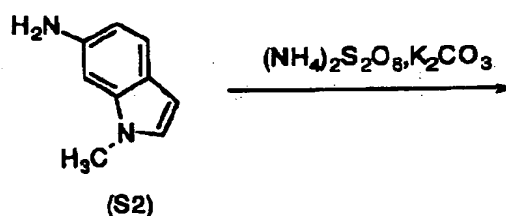
72

* 塩水で洗浄した後、酢酸エチルを留去し、色素残さを得た。この残さをカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物1.1gを得た。合成した化合物はNMR、マスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0159】合成した化合物の酢酸エステル中での最大吸収波長は567nm、モル吸光係数は7000であった。

【0160】

【化37】



らなる色素含有層を有する。色素の含有量は支持体1m²当たり0.05～10gが好ましい。

【0165】バインダーとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。これらのバインダーは、1種又は2種以上を溶媒に溶かして用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。バインダーの使用量としては、0.1～20gが好ましい。また、支持体1m²当たり色素量に対するバインダー量は0.5倍～2倍であることが好ましい。

【0166】前記色素含有層は本発明の色素をバインダーと共に溶解することによって、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることによって感熱転写層形成用インク液を調整し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。色素含有層の厚さは乾燥膜厚で0.1～10μmが好ましい。

【0167】本発明の色素を含有する感熱転写材料としては、寸法安定性がよく、記録の際感熱ヘッド等の加熱に耐えうるものであれば良いが、コンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネートのような耐熱性のプラス

チックフィルムが好ましく用いられる。支持体の厚さは2〜30 μm が好ましく、また支持体にはバインダーとの接着性の改良や、色素の支持体への転写、染着を防止する目的で選択されたポリマーからなる下引き層を有することが好ましい。さらに、支持体の裏面（色素含有層と反対側）には、ヘッドが支持体に粘着するものを防止する目的でスリッピング層を有してもよい。

【0168】本発明の色素を含有する感熱転写材料をフルカラー画像記録が可能な感熱転写材料に適用するには、イエロー色素を含有するイエロー感熱転写層、マゼンタ色素を含有するマゼンタ感熱転写層、シアン色素を含有するシアン感熱転写層の少なくとも合計3層を支持体上の同一表面上に順次繰り返して塗設することが好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含む感熱転写層の合計4層が同一表面上に順次に繰り返して塗設されてもよい。

【0169】本発明の色素を含有する感熱転写材料を用いた記録方法としては、前記感熱転写材料の色素含有層と後述する受像材料とを重ねあわせてから、画像情報に応じた熱を感熱転写材料記録材料に与え、色素による画像を受像材料上に形成することができる。

【0170】受像材料は支持体上に受像層を用いるものが用いられる。受像材料の支持体としては、紙、プラスチックフィルム、又は紙—プラスチックフィルム複合体を用いることができる。具体的に支持体としては、特開平3-54556号5ページ右上17行〜左上11行に記載の支持体が挙げられる。受像層はポリマーバインダーから構成される。

【0171】ポリマーバインダーとしては熱可塑性ポリマーが好ましく、例えばポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニルと他のモノマー（例えば酢酸ビニル等）との共重合樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート等の1種又は2種以上のポリマー層を形成してなる。

【0172】本発明の色素を含有するインクジェット記録液について説明する。インクジェット記録液に本発明の色素を用いる場合、インク液主成分への色素の溶解性は重要な特性であり、水系のインク液に添加する色素は水溶性の色素が好ましく、スルホン酸基が置換していることがより好ましい。

【0173】本発明の色素を含有するインクジェット記録液は好ましくは、水系インクジェット記録液、油系インクジェット記録液、固体（相変化）インクジェット記録液等を用いることができるが、水系インクジェット記録液（例えばインク総重量当たり10重量%以上の水を含有する水系インクジェット記録液等）を特に好ましく用いることができる。

【0174】水系インクジェット記録液は、本発明の色素の他に溶剤として水と水溶性有機溶媒を併用することが好ましい。水溶性有機溶媒の例としては、アルコール

類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、多価アルコール類が挙げられる。水溶性有機溶媒は単独もしくは複数を併用してもよい。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5〜60重量%であり、好ましくは10〜30重量%である。

【0175】上記のような水系インクジェット記録液において、色素はその溶媒系に可溶であればそのまま溶解して用いることができる。一方、そのままでは不溶の固体である場合、色素を種々の分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等）を用いて微粒子化するか、あるいは可溶である有

(39)

75

機溶媒に色素を溶解した後に、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。さらに、そのままでは不溶の液体又は半溶融状物である場合、そのままかあるいは可溶である有機溶媒に溶解して、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。このような水系インクジェット記録液の具体的調整法については、例えば特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等の明細書に記載の方法を参照することができる。

【0176】上記のような水系、油系、固体の各インクジェット記録液は、その飛翔時の粘度として40cps以下が好ましく、30cps以下であることがより好ましい。

【0177】本発明のインクジェット記録液は、その飛翔時の表面張力として20dyn/cm以上が好ましく、40~60dyn/cmであることが、より好ましい。

【0178】色素濃度としては、全インクジェット記録液量の0.1~25重量%の範囲で使用されることが好ましく、0.5~10重量%の範囲であることがより好ましい。

【0179】インクジェット記録液においては、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応

前記表1に記載の色素1

ポリビニルブチラール樹脂 (BL-1、積水化学工業)

メチルエチルケトン

【0184】＜感熱転写材料の作製＞上記インクを厚さ4.5μmのポリエチレンテレフタレートベース上にワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が0.8g/m²になるよう塗布、乾燥し、ポリエチレンテレフタレートベース上に感熱転写層を形成してなる感熱転写材料1を作製した。なお、上記ポリエチレンテレフタレートベースの裏面には、スティッキング防止層としてシリコン変性ウレタン樹脂 (SP-2105、大日精化社製) を含むニトロセルローズ層が設けられている。

【0185】＜受像材料の作製＞紙の両面にポリエチレンをラミネートした支持体 (片側のポリエチレン層に白色顔料 (TiO₂) と青味剤を含む) の上に、受像層としてエステル変性シリコン (付量0.15g/m²) を含むポリエステル樹脂を含むメチルエチルケトン溶液をポリエステル樹脂の付量が5g/m²となるように塗布し、受像材料1を得た。

【0186】＜感熱転写画像の形成＞前記感熱転写材料1と受像材料1を重ね、感熱ヘッドを感熱転写材料の裏

76

* じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を添加することができる。

【0180】インクジェット記録液においては、その使用する記録方式に関して特に制約はなく、コンティニュアス方式及びオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクジェット記録液として好ましく使用することができる。オンデマンド型方式としては、電気-機械変換方式 (例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ペンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウオール型等)、電気-熱変換方式 (例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等)、静電吸引方式 (例えば、電界制御型、スリットジェット型等)、放電方式 (例えば、スパークジェット型等) などを具体的な例として挙げるることができる。

【0181】

【実施例】実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例における形態に限定されるものではない。

【0182】実施例1

感熱転写材料の作製及び画像評価

＜インク調整＞下記原料を混合して本発明に係わる色素を含有するインクを得た。

【0183】

5 g

5 g

200 ml

面から当てて、下記記録条件で画像記録を行ったところ、階調性の優れたイエロー画像 (画像1) が得られた。

【0187】 (記録条件)

主走査、副走査の記録密度: 8ドット/mm

消費電力: 0.6W/ドット

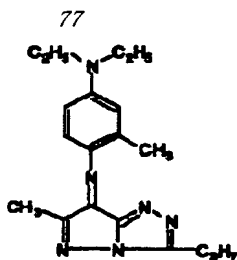
加熱時間: 20msecから0.2msecの間で段階的に加熱時間を調整。画像1を得た方法と同様の方法で、下記表1~表3記載の色素2~86を用いて、感熱転写材料2~86を作製し、対応する画像2~86を得た。

【0188】更に、下記表4記載の色素101~115を用いて、画像1を得た方法と同様の方法で感熱転写材料101~115を作製し、対応する画像101~115を得た。なお、比較色素として、下記の3種の色素を用いた。

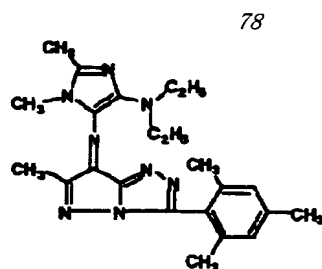
【0189】

【化38】

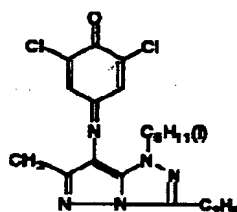
(40)



比較化合物 1
(特開昭6-63194号記載の例示化合物23)



比較化合物 2
(特開平6-219057号記載の例示化合物26)



比較化合物 3
(特開平6-192585号記載の例示化合物D-2)

—感熱転写画像の評価—

【0190】＜感熱転写画像の評価＞

(耐光性評価) 前記方法で得た反射濃度約1.0のサンプルを、Xeフェードメーターで照射し(70000Lx、50時間) 反射濃度変化率を下記のように求めた。
反射濃度変化率 = (Xe照射後の反射濃度) / (Xe照

射前の反射濃度) × 100

比較化合物の反射濃度変化率を100としたときの相対値を表1～表3及び表4に記す。

【0191】

【表1】

(41)

79

80

試料No.	色素No.	A	B	D	耐光性	備考
1	1	A-1	B-2	N	134	本発明
2	2	A-2	B-10	N	131	本発明
3	3	A-6	B-15	N	142	本発明
4	4	A-4	B-25	N	128	本発明
5	5	A-8	B-35	N	130	本発明
6	6	A-8	B-1	N	128	本発明
7	7	A-8	B-15	N	141	本発明
8	8	A-13	B-23	N	148	本発明
9	9	A-8	B-25	N	128	本発明
10	10	A-10	B-28	N	131	本発明
11	11	A-8	B-19	N	142	本発明
12	12	A-16	B-1	N	134	本発明
13	13	A-16	B-15	N	143	本発明
14	14	A-14	B-26	N	129	本発明
15	15	A-17	B-2	N	128	本発明
16	16	A-17	B-16	N	141	本発明
17	17	A-18	B-26	N	132	本発明
18	18	A-20	B-1	N	129	本発明
19	19	A-22	B-15	N	139	本発明
20	20	A-20	B-25	N	134	本発明
21	21	A-25	B-5	N	130	本発明
22	22	A-23	B-12	N	126	本発明
23	23	A-25	B-15	N	140	本発明
24	24	A-25	B-26	N	130	本発明
25	25	A-29	B-1	N	131	本発明
26	26	A-27	B-15	N	144	本発明
27	27	A-29	B-15	N	140	本発明
28	28	A-30	B-25	N	133	本発明
29	29	A-31	B-2	N	129	本発明
30	30	A-33	B-10	N	127	本発明
31	31	A-31	B-15	N	130	本発明
32	32	A-31	B-26	N	142	本発明
33	33	A-35	B-1	N	133	本発明
34	34	A-35	B-16	N	139	本発明
35	35	A-39	B-17	N	136	本発明

【0192】

【表2】

(42)

81

82

試料No.	色素No.	A	B	D	耐光性	備考
36	36	A-39	B-28	N	129	本発明
37	37	A-42	B-17	N	141	本発明
38	38	A-41	B-26	N	130	本発明
39	39	A-43	B-1	N	132	本発明
40	40	A-43	B-16	N	142	本発明
41	41	A-46	B-2	N	128	本発明
42	42	A-45	B-17	N	141	本発明
43	43	A-46	B-16	N	140	本発明
44	44	A-46	B-26	N	130	本発明
45	45	A-45	B-29	N	131	本発明
46	46	A-51	B-1	N	132	本発明
47	47	A-51	B-16	N	139	本発明
48	48	A-52	B-17	N	136	本発明
49	49	A-51	B-26	N	129	本発明
50	50	A-53	B-28	N	126	本発明
51	51	A-54	B-2	N	130	本発明
52	52	A-54	B-16	N	139	本発明
53	53	A-56	B-16	N	141	本発明
54	54	A-54	B-26	N	125	本発明
55	55	A-57	B-1	N	132	本発明
56	56	A-57	B-10	N	129	本発明
57	57	A-59	B-16	N	144	本発明
58	58	A-59	B-26	N	133	本発明
59	59	A-60	B-2	N	134	本発明
60	60	A-63	B-6	N	130	本発明
61	61	A-60	B-16	N	142	本発明
62	62	A-61	B-17	N	140	本発明
63	63	A-60	B-26	N	131	本発明
64	64	A-65	B-2	N	127	本発明
65	65	A-65	B-12	N	126	本発明
66	66	A-66	B-16	N	140	本発明
67	67	A-66	B-27	N	129	本発明
68	68	A-69	B-2	N	130	本発明
69	69	A-69	B-16	N	141	本発明
70	70	A-71	B-16	N	138	本発明

【0193】

* * 【表3】

試料No.	色素No.	A	B	D	耐光性	備考
71	71	A-71	B-26	N	128	本発明
72	72	A-73	B-1	N	130	本発明
73	73	A-74	B-15	N	142	本発明
74	74	A-73	B-17	N	140	本発明
75	75	A-72	B-29	N	131	本発明
76	76	A-1	B-16	CH	129	本発明
77	77	A-2	B-26	CH	118	本発明
78	78	A-8	B-10	CH	116	本発明
79	79	A-16	B-17	CH	128	本発明
80	80	A-26	B-16	CH	131	本発明
81	81	A-29	B-17	CH	130	本発明
82	82	A-34	B-12	CH	123	本発明
83	83	A-45	B-16	CH	132	本発明
84	84	A-51	B-10	CH	124	本発明
85	85	A-59	B-16	CH	128	本発明
86	86	A-46	B-17	C(CN)	133	本発明
87	比較色素 1				100	比較
88	比較色素 2				96	比較
89	比較色素 3				87	比較

【0194】

【表4】

試料 No.	色素 No.	耐光性	備考
101	101	140	本発明
102	102	135	本発明
103	103	147	本発明
104	104	156	本発明
105	105	130	本発明
106	106	132	本発明
107	107	140	本発明
108	108	142	本発明
109	109	137	本発明
111	111	130	本発明
112	112	124	本発明
113	113	140	本発明
114	114	136	本発明
115	115	165	本発明

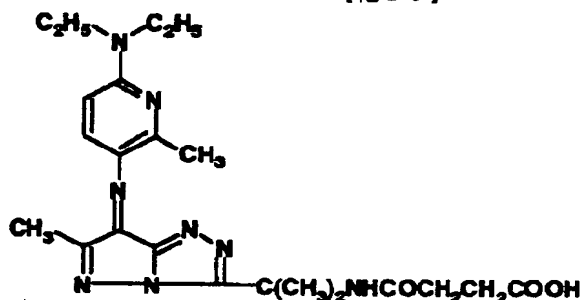
【0195】表1～表3及び表4の結果から、本発明の色素を含有する感熱転写材料から形成した画像は高い耐光性を有していることが判った。

实施例 2

＜インク作製＞下記表 5 及び表 6 に記載の色素を 3 重量 %、ジエチレングリコール 19 重量%、トリエチレング *

* リコールモノブチルエーテル 9 重量%、界面活性剤としてサーフィノール 465 を 0.6 重量%、残部をイオン交換水としてインクを作製した。なお、比較色素として、下記の構造のものを用いた。

【0 1 9 6】
【化3 9】

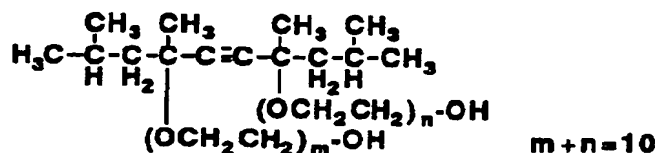


比較化合物 4
(特開平 9-150572 号記載の化合物 (I-20))

【0197】＜インクジェット画像の形成＞上記インクをインクジェットプリンタMJ-5000C（セイコーエプソン社製、電気-機械変換方式）によって、普通紙

※(Xerox 4024)に記録、画像サンプルを得た。
【0198】
【化40】

界面活性剤-1 : Surfynol 465
(Air Products and Chemicals Inc. 製)



【0199】＜インクジェット画像の評価＞

(耐光性評価) 前記方法で得た反射濃度約1.0のサンプルを、Xeフェードメーターで照射し(70000Lx、50時間)反射濃度変化率を下記のように求めた。

$$\text{反射濃度変化率} = (\text{Xe 照射後の反射濃度}) / (\text{Xe 照射前の反射濃度}) \times 100$$

比較化合物の反射濃度変化率を100としたときの相対値を表5及び表6に記す。

(44)

85

86

【0200】

* * 【表5】

試料No.	色素No.	A	B	D	耐光性	備考
1	1	A-2	B-45	N	142	本発明
2	2	A-8	B-46	N	131	本発明
3	3	A-8	B-46	N	140	本発明
4	4	A-11	B-26	N	132	本発明
5	5	A-17	B-46	N	141	本発明
6	6	A-20	B-46	N	130	本発明
7	7	A-22	B-46	N	128	本発明
8	8	A-25	B-47	N	149	本発明
9	9	A-34	B-46	N	143	本発明
10	10	A-35	B-46	N	130	本発明
11	11	A-45	B-5	N	133	本発明
12	12	A-45	B-45	N	139	本発明
13	13	A-50	B-45	N	140	本発明
14	14	A-53	B-46	N	132	本発明
15	15	A-55	B-47	N	147	本発明
16	16	A-57	B-45	N	138	本発明
17	17	A-60	B-45	N	141	本発明
18	18	A-63	B-47	N	148	本発明
19	19	A-67	B-46	N	142	本発明
20	20	A-69	B-45	N	137	本発明
21	21	A-72	B-45	N	140	本発明
22	22	A-2	B-45	CH	131	本発明
23	23	A-11	B-46	CH	129	本発明
24	24	A-23	B-42	CH	119	本発明
25	25	A-28	B-45	CH	129	本発明
26	26	A-34	B-47	CH	139	本発明
27	27	A-45	B-45	CH	132	本発明
28	28	A-50	B-45	CH	133	本発明
29	29	A-46	B-46	C(CN)	125	本発明
30	比較色素4				100	比較

【0201】

※ ※ 【表6】

試料No.	色素No.	耐光性	備考
116	116	150	本発明
117	117	130	本発明
118	118	128	本発明
119	119	145	本発明

【0202】表5及び表6の結果から、本発明の色素を含有するインクジェット記録液から形成した画像は高い耐光性を有していることが判った。これらは、本発明の色素の高い耐光性によるものである。

【0203】実施例3

実施例1の画像1を得た方法と同様の方法で、表7記載の色素を用いて、感熱転写材料2〜31を作成し、対応する画像2〜31を得た。尚、比較色素として前記比較化合物1〜3を用いた。

【0204】＜感熱転写画像の評価＞

(耐光性評価) 前記方法で得た反射濃度約1.0のサンプルを、Xeフェードメーターで照射し(70000Lx、50時間)反射濃度変化率を下記のように求めた。
 反射濃度変化率 = (Xe照射後の反射濃度) / (Xe照射前の反射濃度) × 100

比較化合物の反射濃度変化率を100としたときの相対値を表7に記す。

【0205】

【表7】

(45)

試料No.	色素No.	X	Y	G	耐光性	備考
1	1	X-1	Y-1	N	132	本発明
2	2	X-5	Y-10	N	130	本発明
3	3	X-1	Y-15	N	128	本発明
4	4	X-3	Y-25	N	129	本発明
5	5	X-5	Y-35	N	127	本発明
6	6	X-7	Y-3	N	127	本発明
7	7	X-7	Y-17	N	130	本発明
8	8	X-10	Y-24	N	147	本発明
9	9	X-7	Y-25	N	132	本発明
10	10	X-12	Y-29	N	129	本発明
11	11	X-7	Y-19	N	143	本発明
12	12	X-13	Y-1	N	131	本発明
13	13	X-13	Y-16	N	140	本発明
14	14	X-14	Y-26	N	129	本発明
15	15	X-16	Y-5	N	128	本発明
16	16	X-18	Y-15	N	143	本発明
17	17	X-18	Y-25	N	131	本発明
18	18	X-21	Y-17	N	142	本発明
19	19	X-22	Y-15	N	145	本発明
20	20	X-24	Y-23	N	148	本発明
21	21	X-24	Y-24	N	147	本発明
22	22	X-1	Y-16	CH	132	本発明
23	23	X-5	Y-10	CH	123	本発明
24	24	X-5	Y-2	CH	122	本発明
25	25	X-7	Y-17	CH	129	本発明
26	26	X-10	Y-24	CH	136	本発明
27	27	X-10	Y-25	CH	119	本発明
28	28	X-13	Y-16	CH	132	本発明
29	29	X-18	Y-12	CH	119	本発明
30	30	X-22	Y-17	CH	134	本発明
31	31	X-1	Y-16	C(CN)	136	本発明
32		比較色素1			100	比較
33		比較色素2			98	比較
34		比較色素3			87	比較

【0206】表7の結果から、本発明の色素を含有する感熱転写材料から形成した画像は高い耐光性を有していることが判った。

【0207】実施例4

<インク作製>下記表8に記載の色素を3重量%、ジエチレングリコール19重量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル9重量%、界面活性剤として前記サーフィノール465を0.6重量%、残部をイオン交換水としてインクを作製した。なお、比較色素として、前記比較化合物4を用いた。

【0208】<インクジェット画像の形成>上記インクをインクジェットプリンタMJ-5000C（セイコー

エプソン社製、電気-機械変換方式）によって、普通紙（Xerox4024）に記録、画像サンプルを得た。

【0209】<インクジェット画像の評価>

（耐光性評価）前記方法で得た反射濃度約1.0のサンプルを、Xeフェードメーターで照射し（70000Lx、50時間）反射濃度変化率を下記のように求めた。
 反射濃度変化率＝（Xe照射後の反射濃度）／（Xe照射前の反射濃度）×100

比較化合物の反射濃度変化率を100としたときの相対値を表8に記す。

【0210】

【表8】

30

40

(46)

89

90

試料No.	色素No.	X	Y	G	耐光性	備考
1	1	X-1	Y-45	N	142	本発明
2	2	X-3	Y-46	N	134	本発明
3	3	X-7	Y-47	N	149	本発明
4	4	X-12	Y-45	N	144	本発明
5	6	X-13	Y-46	N	129	本発明
6	6	X-18	Y-45	N	141	本発明
7	7	X-21	Y-45	N	139	本発明
8	8	X-23	Y-47	N	146	本発明
9	9	X-8	Y-35	N	132	本発明
10	10	X-8	Y-16	N	138	本発明
11	11	X-1	Y-46	CH	119	本発明
12	12	X-7	Y-46	CH	132	本発明
13	13	X-13	Y-46	CH	131	本発明
14	14	X-21	Y-46	CH	129	本発明
15	15	X-8	Y-17	CH	133	本発明
16	16	X-1	Y-46	C(CN)	130	本発明
17	比較色素4				100	比較

【0211】表8の結果から、本発明の色素を含有するインクジェット記録液から形成した画像は高い耐光性を有していることが判った。これらは、本発明の色素の高い耐光性によるものである。

【0212】

【発明の効果】本発明によれば堅牢性、特に耐光性の優れた新規な色素、並びに該色素を用いた画像記録材料、感熱転写材料及びインクジェット記録液を提供することができる。